

Ionisationsmessungen bei chemischen Reaktionen

von

Josef Heinrich Muschawek
aus Hersbruck (Mfr.)

ERLANGEN. 1956



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546223_0078

I o n i s a t i o n s m e s s u n g e n

=====

bei chemischen Reaktionen.

=====

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Josef Heinrich Muschaweck
aus Hersbruck (Mfr.)

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen



Tag der mündlichen Prüfung: 28. 11. 1956

Dekan: Prof. Dr. Th. Schneider

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Noddack

Berichterstatter: Prof. Dr. E. Lange

Inhaltsverzeichnis
=====

	Seite
I. Einleitung	1 - 10
II. Problemstellung	11
III. Versuchseinrichtung	12 - 23
IV. Elektrometerschaltungen	24 - 25
V. Eichungen	26 - 29
VI. Durchführung der Messungen	30 - 31
VII. Versuchsergebnisse	32 - 113
A. Messungen bei der Korrosion von amalgamiertem Aluminium	32 - 55
1. Nachweis der neg. Ladungsträger und Versuch zur Bestimmung eines Sättigungsstromes	32 - 39
2. Nachweis der pos. Ladungsträger	40 - 47
3. Messungen zur Feststellung der Ionenausbeute	48 - 55
aa) Pos. Ladungsträger	48 - 53
bb) Neg. Ladungsträger	54 - 55
4. Berechnung der Ionenausbeute	52 - 55
B. Messungen bei der Oxydation von weißem Phosphor	56 - 77
I) Feststellung des Sättigungs- stromes	56 - 62
1. Pos. Ladungsträger	56 - 59
2. Neg. Ladungsträger	60 - 62
II) Abhängigkeit der Aufladegeschwindigkeit des Elektro- meters von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft	63 - 66
1. Pos. Ladungsträger	63 - 64
2. Neg. Ladungsträger	65 - 66

III) Versuche mit reinem getrocknetem Sauerstoff	67 - 70
1. Pos. Ladungsträger	67 - 68
2. Neg. Ladungsträger	69 - 70
IV) Trennung in Groß- und Klein- ionen	71 - 75
1. Pos. Ladungsträger	72 - 73
2. Neg. Ladungsträger	74 - 75
V) Abschätzung der Ionenausbeute	75 - 77
C. Messungen bei der Reaktion: $K_3 [Fe(CN)_6] + BaO_2 + H_2O$	78 - 98
I) Bestimmung des evtl. auftretenden Sättigungsstromes	79 - 89
1. Pos. Ladungsträger	79 - 84
2. Neg. Ladungsträger	85 - 89
II) Trennung in Groß- und Klein- ionen	89 - 94
1. Pos. Ladungsträger	89 - 92
2. Neg. Ladungsträger	92 - 94
III) Berechnung der Ionenausbeute	95 - 98
D. Messungen bei der Reaktion: $K_4 [Fe(CN)_6] + H_2O_2$	99 - 100
E. Messungen bei der Reaktion: $NaOH + H_2O + CH_3OH$	101 - 104
1. Pos. Ladungsträger	101 - 103
2. Neg. Ladungsträger	103 - 105
F. Messungen bei der Reaktion: $Zn + H_2SO_4$	106 - 108
G. Messungen bei der Korrosion von Alkalimetallen an Luft	109 - 113
I) Messungen an metallischem Natrium	109 - 111
II) Messungen an metallischem Kalium	111 - 113

VIII. Diskussion der Meßergebnisse	114 - 144
A. Die Ionisation bei der Korrosion von amalgamiertem Aluminium	114 - 122
B. Die Ionisation bei der langsamen Oxydation von weißem Phosphor	123 - 131
C. Die Ionisation bei der Reaktion: $K_3 [Fe(CN)_6] + BaO_2 + H_2O$	131 - 136
D. Die Ionisation bei der Reaktion: $K_4 [Fe(CN)_6] + H_2O_2$	136
E. Die Ionisation bei der Reaktion: $NaOH + H_2O + CH_3OH$	137
F. Die Ionisation bei der Reaktion: $Zn + H_2SO_4$	137 - 138
G. Die Ionisation bei der Korrosion von Alkalimetallen an Luft	138 - 139
H. Allgemeine Diskussion	139 - 144
IX. Zusammenfassung	145 - 147
X. Literaturangaben	148 - 152
XI. Lebenslauf	154

- - - - -

I. Einleitung

= = = = =

Da Gase unter normalen Bedingungen von Druck und Temperatur Nichtleiter sind, ist ein dauernder Stromdurchgang nur möglich, wenn im Gas ständig Ionen erzeugt werden, die die Elektrizitätsleitung unter dem Einfluß des angelegten Feldes übernehmen. Die Ionisierung eines Gases kann entweder durch Adsorption von Strahlung oder durch kinetische Energie als Folge von Zusammenstößen erfolgen. Teilchen hoher kinetischer Energie stehen z.B. in den α - und β -Strahlen radioaktiver Substanzen zur Verfügung, sie können ferner durch Erhöhung der Temperatur oder durch Beschleunigung von Elektronen oder Ionen in elektrischen Feldern erzeugt werden, so daß die sog. Stoßionisation die bei weitem wichtigste Methode zur Ionisierung von Gasen darstellt. Auch durch die Höhenstrahlung wird eine Leitfähigkeit der Luft oder allgemeiner von Gasen hervorgerufen.

Damit eine Ionisierung eintritt, muß die durch Stoß oder Strahlungsabsorption übertragene Energie U mindestens gleich der Ionisierungsenergie I der vorhandenen Atome oder Molekeln sein, also $U = I$. Diese Bedingung ist notwendig, aber es spielt außerdem auch die Ionisierungswahrscheinlichkeit eine Rolle, die ebenfalls von der Grösse U abhängt und erreicht bei der Ionisierung durch Elektronenstoß Werte bis zu 0,8. Bei der Ionisierung durch Stoß pos. Ionen ist die Ausbeute viel geringer, weil beim Stoß annähernd gleich großer Massen nach den Stoßgesetzen eine erhebliche Übertragung von Translationsenergie stattfindet, so daß nur ein Bruchteil der kinetischen Energie für die Ionisierung zur Verfügung steht.

Die Trägerbildung durch Temperaturerhöhung, die man z.B. in Flammen beobachtet, erfolgt auch durch Stöße genügend hoher kinetischer Energie zwischen den Atomen und Molekeln selbst. Die dabei entstehenden Ionen und Elektronen setzen sich ins Temperaturgleichgewicht und besitzen deshalb nach der kinetischen Gastheorie eine mittlere Translationsenergie von $\frac{3}{2}$ kT. Da sie ihrerseits weiter ionisieren können, und zwar mit größerem Wirkungsgrad als neutrale Atome oder Molekeln, würde die Ionendichte dauernd zunehmen, wenn nicht durch Wiedervereinigung der Ionen sich schließlich ein Gleichgewichtszustand ausbilden würde, aufgrund dessen sich eine von T abhängige Dichte an Elektrizitätsträgern einstellt.

Schließlich besteht noch die Möglichkeit, Elektrizitätsträger an Grenzflächen fester Phasen zu erzeugen und dadurch einen dauernden Strom im Gas aufrecht zu erhalten. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um Elektronenemission durch Erhitzen von Elektronenleitern, wobei lediglich die sog. Austrittsarbeit aus der festen Phase aufzubringen ist. Durch die Temperaturerhöhung wird die Geschwindigkeitsverteilung der frei beweglichen Metallelektronen in der Weise verschoben, daß ein ständig wachsender Anteil von ihnen die zum Austritt aus der Metalloberfläche notwendige kinetische Energie erhält.

Gasentladungen, die einer dauernden Zufuhr äußerer Energie in Form von Strahlung oder Wärme etc. bedürfen, werden als unselbständige Entladung bezeichnet. Im allgemeinen tritt in Gasen eine unselbständige Entladung dann auf, wenn das Gas durch äußere Einflüsse, etwa durch Röntgen- oder radioaktive Strahlung, ionisiert wird und Feldstärke und Temperatur so niedrig sind, daß keine Stoßionisation stattfinden kann. Die Strom-Spannungskurven einer solchen unselbständigen Stromleitung ist derjenigen eines Diffusionsstromes bei der Elektrolyse sehr ähnlich. Zunächst findet man Propor-

tionalität zwischen Strom und Spannung, d.h. Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes. Die Elektrizitätsträger bewegen sich also wie in einer Lösung unter Reibung, so daß die konstante Kraft des elektrischen Feldes eine konstante Geschwindigkeit hervorruft. Außerdem zeigt die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes, daß durch das Feld selbst keine neuen Elektrizitätsträger erzeugt werden. Bei weiterer Steigerung der Spannung nimmt jedoch die Stromstärke langsamer zu, als dem Ohm'schen Gesetz entspricht und schließlich erhält man einen Sättigungsstrom, der durch die begrenzte Zahl der Träger und ihrer an die Elektroden abgegebenen Ladungen bedingt ist.

Die Ladungsträger bestehen bei der unselbständigen Entladung in Gasen aus positiven und negativen (meist einwertigen) Gasionen, deren mittlere Wanderungsgeschwindigkeiten z.B. in Luft von 1 atm Druck bei Zimmertemperatur in der Größenordnung von $1,3$ bis $1,9 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} / \text{Volt} \cdot \text{cm}^{-1}$ liegen. Das Verhältnis u_-/u_+ ist unter diesen Bedingungen rund $1,38$, die negativen Träger besitzen also stets die größeren Beweglichkeiten und auch die größeren Diffusionsgeschwindigkeiten.

Die aus der Wanderungsgeschwindigkeit berechneten Teilchenradien betragen das 3- bis 5fache von Molekelradien, es handelt sich also im wesentlichen um Komplexionen, die durch Anlagerung von Wasser oder anderen Dipolmolekeln an die ursprünglichen Ionen entstehen dürften. Daneben beobachtet man auch Träger von sehr kleiner und von sehr großer Wanderungsgeschwindigkeit, wobei es sich um Kolloidteilchen (Aerosole) bzw. um Elektronen handelt.

Die Größe des Sättigungsstromes hängt natürlich von der Zahl der Ladungsträger und diese wiederum von der Geschwindigkeit ihrer Neubildung durch Stoß oder Strahlungsabsorption und der Geschwindigkeit ihrer Rekombination ab,

die einen Teil der Träger vernichtet, bevor sie ihre Ladung an die Elektroden abgeben können. Entstehen insgesamt im cm^3 N neue einwertige Ionenpaare in der Sekunde und sind die Elektroden r cm voneinander entfernt, so beträgt die Sättigungsstromdichte $i = N \cdot r \cdot e$, e ist die Elementarladung und r der Abstand der Elektroden.

Ist nun die an den Elektroden liegende Spannung genügend groß, daß auch Stoßionisation eintreten kann, so erhält man keinen Sättigungsstrom mehr, sondern die Stromstärke steigt dauernd und sehr steil mit zunehmender Spannung an. Dieser Fall der unselbständigen Entladung liegt z.B. bei gasgefüllten Photozellen vor.

Eine Ionisation von Luft oder allgemeiner von Gasen kann außer den vorstehend beschriebenen allgemeinen Fällen auch als Begleiterscheinung bei chem. Reaktionen auftreten, wenn dies auch selten vorkommt und in den meisten Fällen noch ungeklärt ist.

Was Ionisation bei Gasen betrifft, berichten A. K. B r e w e r und F. D a n i e l s (1) über eine Bildung von Gasionen bei der Oxydation von Stickoxyd. Sie bringen Stickstoffmonoxyd in einem elektrischen Feld mit Sauerstoff zusammen. Bei einem Umsatz von 50 cm^3 Stickstoffmonoxyd pro Minute und einer Spannung von 450 Volt/cm bei Atmosphärendruck wird ein Strom von 10^{-14} Ampere erhalten. Durch Berechnungen stellen die Autoren fest, daß sich pro Sekunde 10^6 Ionen bzw. Elektronen an der Stromleitung beteiligen.

A. P i n k u s (2) bestätigt die Untersuchungen von Brewer und Daniels in bezug auf die Entstehung von Kationen und Anionen, die Schwäche der Ionisation und die Verstärkung des Effektes mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit.

N. R. D h a r (3) weist in einer zusammenfassenden Übersicht auf das Ergebnis von F i n c h und S t i m - s o n (4) hin, daß Gasgemische, wie H_2 und O_2 , CO und O_2 auf der Oberfläche von Gold oder Silber adsorbiert werden und diese Metalloberflächen geladen werden. Es scheint eine Ionisation während des Adsorptionsprozesses - der möglicherweise chemischer Natur ist - stattzufinden.

Mit der Ionisation und chem. Veränderungen bei der langsamen Verbrennung verschiedener org. Verbindungen unter Zusatz von Antiklopfmitteln befassen sich J. A. J. B e n n e t t und E. W. J. M a r d l e s (5) . In einigen Gemischen ($CO + Luft$, $CO + H_2 + Luft$, Hexan bzw. Äther + Luft) erfolgt bei höheren Temperaturen geringe Ionisation. Ein Zusatz von Eisenpentacarbonyl oder Bleitetraäthyl erhöht die spontane Zündungstemperatur von m-Xylol und n-Butylalkohol und verringert meist die Ionisation während der langsamen Verbrennung. Läßt man jedoch in ein durch das Verbrennungsrohr strömendes H_2 -CO-Gemisch wenige Sekunden Eisenpentacarbonyl eintreten, so nimmt die Ionisation vorübergehend sehr hohe Werte an.

J. T a u s z , H. G ö r l a c h e r und H. D r a x l (6) führen Leitfähigkeitsmessungen im Bereich der stillen Verbrennung unterhalb des Zündpunktes von klopfesten und nichtklopfesten Brennstoffen aus. Sie stellen bei den klopfesten Brennstoffen bis $144^{\circ}C$ (unterhalb des Zündpunktes) Ionisation fest, während bei nichtklopfesten Brennstoffen keine Ionisation eintritt. Der Zusatz eines Antiklopfmittels zu den nichtklopfesten Brennstoffen ruft eine starke Leitfähigkeit hervor. Es tritt also dann keine Ionisation ein, wenn Peroxybildung beobachtet wird. Obige Verfasser folgern daraus, daß bei den nichtklopfesten Brennstoffen ein schnellerer Ablauf der Verbrennung und daher auch keine Ionisation ein-

tritt, da der aktivierte Sauerstoff sofort wieder verbraucht wird. Bei den klopffesten Brennstoffen spielen sich die Reaktionen langsamer ab. Der aktivierte Sauerstoff wird nicht vollständig verbraucht, daher tritt bei der Verbrennung Leitfähigkeit auf.

S. T a n a t e r und E. B u r k s e r (7) untersuchen das Auftreten einer Korpuskularstrahlung bei einer Anzahl von chem. Reaktionen. Nach den Angaben der Verfasser erzeugt die Reaktion von NH_3 mit HCl eine starke Ionisation (bis zu 10 V/Min). Bei den negativen Ladungsträgern wird eine weit unbedeutendere Leitfähigkeit beobachtet. Die Reaktionen von NH_3 mit HNO_3 , CO_2 mit NH_3 , NH_3 mit SO_2 rufen eine schwache Ionisation der Luft hervor. Obige Autoren beschreiben dann noch einige chem. Reaktionen, bei denen Gasentwicklung eintritt. So ist u.a. das Kochen von Schwefel in Luft von starker Ionisation begleitet, ferner die Austreibung von SO_2 durch Behandlung von Na_2SO_3 -Lösungen mit H_2SO_4 . Bei der Reaktion von Zink mit verd. H_2SO_4 wird die Entwicklung von H_2 von einer starken Leitfähigkeit der Luft begleitet (bis zu 10 V/Min). Hier soll die Erzeugung der negativen Ladungsträger etwas geringer als die der positiven sein. Eine ähnliche Erscheinung zeigt die Auflösung von Mg in verd. H_2SO_4 , nur soll hier nach den Angaben der Verfasser die Anzahl der Ionen etwa doppelt so groß sein (bis zu 20 V/Min). In gleicher Weise wirkt eine Zinkpille auf Perhydrol, H_2O auf CaC_2 und Natriumamalgame auf H_2O . Läßt man Na auf 96 %igen Alkohol einwirken, so zeigt sich in den ersten 3 bis 5 Minuten der Reaktionsdauer eine merkliche Ionisation der Luft. Die Entwicklung von Stickstoff aus KNO_2 und NH_4Cl , die Zersetzung von HCOOH mit H_2SO_3 , Ca auf H_2O , Al auf NaOH -Lösung, die Entwicklung von O_2 durch Einwirkung von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung auf BaO_2 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ auf H_2O_2 und die Zerlegung von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ auf heißgeglühten Quarztiegeln rufen eine teils stärkere, teils schwächere Ioni-

sation hervor. Eine Erklärung wird von den Verfassern nicht gegeben.

Eine Elektronenemission weisen H a b e r und J u s t (8) bei der Reaktion von flüssigen Alkalimetallen mit Halogen, Phosgen usw., nach. Nach den Angaben der Verfasser wurden diese Versuche mit besonders großer Vorsicht ausgeführt, um zu vermeiden, daß Ionisationseffekte, die durch Zerplatzen von Flüssigkeitsoberflächen entstehen (Analogie zur Wasserfallelektrizität), sowie lichtelektrische Oberflächenionisation zu Täuschungen Anlaß geben. Die Deutung des Effektes nach obigen Verfassern ergibt, daß die molekulare Reaktionswärme größer ist als die lichtelektrisch bestimmte Abtrennungsarbeit eines Elektrons vom Metall. Diese kann daher ausgenutzt werden, Elektronen auszulösen. In bezug auf die Bildung von NaCl aus seinen Elementen stellen Haber und Just die Theorie auf, daß man einen mit dem Prozess der Salzbildung direkt zusammenhängenden Vorgang nicht mehr annehmen kann. Es muß wie bei den Gasreaktionen angenommen werden, daß frisch gebildete energiereiche Salzmolekeln die an der Reaktion noch unbeteiligte Oberfläche treffen. Die an das Metall abgeführte Energie wird dann neben der Umformung in Wärme auch zur Elektronenemission verwendet (Analogie zur Chemielumineszenz).

Mit der Ionisation bei der Oxydation von Alkalimetallen an feuchter Luft befaßt sich G. R e b o u l (9) . Diese Metalle sollen demnach Ladungen beider Vorzeichen aussenden. Der Verfasser gibt jedoch an, daß die negativen Ladungen überwiegen. Es handelt sich weder um den "Hertzschen" noch um den "Edisoneffekt". Die Gegenwart von Wasserdampf ist zur Erzeugung von Ionen unbedingt erforderlich.

Eine bei Explosionen fester explosiver Stoffe auftretende Leitfähigkeit beschreibt S. K a l a n d y k (10) . Die bei der Explosion von K-Capronat, K-, Cu-, Fe-, Capikrat und Nitrocellulose auftretenden Ladungen sind von derselben Größenordnung, wie die bei Gasexplosionen beobachteten. Die Ladung scheint mit der Explosionsintensität zuzunehmen. Die auftretende negative Ladung soll etwa doppelt so groß als die positive sein.

Diese Arbeit setzt M. S a s i a d e k (11) fort, indem er die Beziehungen zwischen Druck und Leitfähigkeit bei der Explosion fester explosiver Stoffe untersucht. Der Verfasser stellt fest, daß die Ionisationskurve anders verläuft als die Druckkurve. Während der Druck nach Erreichung eines Maximums langsam abnimmt, sinkt die Ionisation im Laufe eines Sekundenbruchteiles auf einen sehr kleinen Wert ab. Die Ionisationskurve eilt der Druckkurve voraus, so daß das Ionisationsmaximum etwas schneller erreicht wird als das Druckmaximum. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß die Leitfähigkeit in erster Linie durch die chemische Reaktion während der Explosion, weniger durch die Temperatur bedingt ist. Sie kann aber auch teilweise durch eine Elektronenemission glühender Teilchen (Kohle, Metalle, Oxyde usw.) verursacht werden.

In einer weiteren Arbeit untersucht M. S a s i a d e k (12) den Zusammenhang von Druck, Ionisation und Luminescenz während der Explosion von rauchlosem, schwarzen Pulver und den Pikraten von Ag, K und Cu. Er findet, daß die Ionisation bis zu einem Maximum stark ansteigt, um dann wieder abzufallen; so wird z.B. das Maximum nach 0,00414 Sekunden mit einer Höhe von 46 mA und nach 0,0235 Sekunden wieder der Wert 0 mA erreicht. Der Autor glaubt, daß die Ionisation in erster Linie von der chemischen Reaktion und von der Emission von Elektronen durch glühende Teilchen von Kohlenstoff und Metalloxyden

abhängt und nicht allein von der hohen Temperatur der Explosionsprodukte.

Einige Bemerkungen von Wl. K i s t i a k o w s k i und A. A. U l j a n o w (13), daß evtl. bei der Korrosion von amalgamiertem Aluminium Ionisation der umgebenden Luft auftreten könnte, veranlaßten B. A. K r a s j u k und V. A. K a l i n i n (14), diesen Vorgang einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Aus ihren an Al- Einkristallen und Al-Folien durchgeführten Versuchen folgern sie, daß die trockene Korrosion von amalgamiertem Aluminium von einer Leitfähigkeit begleitet wird und daß die Ionisation nicht durch das bei der Reaktion verdampfende Quecksilber hervorgerufen wird; denn durch die Verdampfung von Quecksilber allein wird nach den Angaben obiger Autoren kein merkliches Ansteigen der natürlichen Leitfähigkeit beobachtet. Die bei dieser Reaktion auftretenden Ionen sollen positiv geladen sein. Der auftretende Ionisationsstrom kann um das 10 bis 100fache die natürliche Leitfähigkeit der Atmosphäre übertreffen. Eine Untersuchung über Zusammenhänge zwischen Orientierung der Kristalle und Größe der bei der Korrosion auftretenden Leitfähigkeit blieb erfolglos. Einen anormalen Verlauf der Ionisationsstromkurve erhielten die Autoren, wenn sie Luft mit bestimmter Geschwindigkeit durch die Ionisationskammer strömen ließen.

Von allen chemischen Reaktionen, die von einer Ionisation der Luft (des umgebenden Gases) begleitet sind, ist die Oxydation von Phosphor am besten untersucht. Wegen ihrer verhältnismäßig einfachen Handhabung erweckte diese Erscheinung schon frühzeitig großes Interesse.

So stellt zuerst M a t t e u c c i (15) fest, daß Luft, die über Phosphor geleitet wird, die Fähigkeit hat, elektrisch geladene Teilchen auszusenden. J. E l s t e r

und H. G e i t e l (16) führen an, daß es sich nicht um eine polare Leitfähigkeit handelt, sondern daß positive und negative Ladungen übertragen werden. Sie schreiben die Ionisation dem Vorgang zu, der bei der Ozonbildung vor sich geht. Sie zeigen aber auch, daß die Anwesenheit fertig gebildeten Ozons nicht oder nur in untergeordnetem Maße an dem Zustandekommen des elektrischen Leitvermögens beteiligt ist. Ihre Versuche machen also wahrscheinlich, daß Eigenleitfähigkeit des Gases vorliegt. Dies verneint G. C. S c h m i d t (17), welcher aufgrund seiner experimentellen Ergebnisse anführt, daß die Leitung durch die sichtbaren Nebel der Phosphorsäuren zustande komme, welche durch Influenz angezogen, eine ständige Ladungsübertragung bewirken.

Demgegenüber vertritt F. H a r m s (18) die Ansicht, daß zur Deutung der experimentellen Ergebnisse unbedingt das Vorhandensein von ursprünglich leitenden Teilchen erforderlich sei. Auch Elster und Geitel erklären, daß der sichtbare "Oxydnebel" an der Leitung unbeteiligt sei. Man müsse vielmehr eine ursprüngliche Leitfähigkeit ähnlich der, welche in Flammgasen vorhanden sei, voraussetzen. Schmidt findet wiederholt, daß sichtbare Phosphorsäurenebel zu einer geladenen Sonde hingezogen werden, während Elster, Geitel und Harms das Gegenteil feststellen. Es treten daher Zweifel über die Rolle der Phosphorsäuren auf. In einer Arbeit weist B a r u s (19) darauf hin, daß über Phosphor geleiteter Wasserstoff die Elektrizität nicht leitet. R. H e l m h o l z und F. R i - c h a r z (20) stellen fest, daß schon die geringsten Mengen Sauerstoff Nebel erzeugen und die Luft ionisieren.

In einer zusammenfassenden Arbeit versucht W. B u s s e (21), die vorliegenden Ergebnisse und Widersprüche zu klären. Er führt an, daß der Entstehungsort der Ionen entsprechend den jeweiligen Verhältnissen von Temperatur

und Feuchtigkeit mehr oder weniger nahe am Phosphor liegt. Die Anlagerung der Ionen an Säurenebel kann aber erst erfolgen, nachdem jene entstanden sind und genügend lange mit dem Nebel in Kontakt bleiben. Wird der Nebel erst einige Zeit nach seiner Entstehung in ein elektrisches Feld gebracht, so zeigt er sich stets geladen. Der Umstand, daß die trockenen Phosphoroxyside nicht leiten, ist darauf zurückzuführen, daß durch den Mangel an Wasserdampf überhaupt keine Ionen entstehen. Dies erklärt wahrscheinlich den Befund von Schmidt, daß bei plötzlichem Verbrennen des Phosphors zwar ein dichter Nebel aber keine Leitung vorhanden sei. Bei Behandlung des Nebels mit Wasserdampf tritt nämlich sofort eine kräftige Ionisation auf. Nebel, die durch andere Substanzen hergestellt werden, sind nicht leitend. Die Auffassung, daß Ionen im Gase vorhanden sind, wird durch den Umstand erschwert, daß es in feuchter, ruhender Luft nicht gelingt, einen Sättigungsstrom zu erzielen.

E. Bloch (22) berichtet jedoch, daß er unter geeigneten Bedingungen einen Sättigungsstrom erhalten habe und zwar in scharf getrockneter Luft, während Harms Sättigung bei vermindertem Druck erreicht. Mit diesen Versuchen ist also bewiesen, daß wirklich Ionisation eintritt. Aufgrund dieser Ergebnisse richten sich die weiteren Bemühungen auf die Ergründung der Existenzbedingungen und der Natur der Leitfähigkeit. Harms und Bloch messen die Beweglichkeit der Ionen. Diese nimmt mit zunehmendem Alter der Ionen sehr schnell ab, von 10^{-3} bis 10^{-4} cm/sec pro Volt/cm, entsprechend Ionenradien von 10^{-6} bis 10^{-5} cm. Die Masse der Ionen nimmt infolge der Anlagerung an die neutralen Teilchen allmählich zu.

Die bei der Oxydation von Phosphor auftretende Ionisation wird von einer Ozonbildung begleitet. Es liegt also nahe, in dieser Ozonbildung die eigentliche Ursache der Leitfähigkeit zu sehen. Harms jedoch zeigt, daß keine direkte

Beziehung besteht. Die zur Oxydation verbrauchte Sauerstoffmenge ist nämlich von derselben Größenordnung wie die gebildete Ozonmenge, aber ungleich größer als die erzeugte Ionenmenge. Auf etwa 10^6 Sauerstoffmoleküle entfällt ein Ion.

R. S c h e n c k und F. R i c h a r z (23) weisen darauf hin, daß Ozon nicht die einzige Quelle der Ionisation sein kann. Gegen die Möglichkeit, daß ein lichtelektrischer Effekt durch Lumineszenz auf das umgebende Gas vorliege, sprechen sich E. M e y e r und E. M ü l l e r (24) aus. Die Ozonbildung geht nach v a n t' H o f f (25) der Phosphortrioxydbildung parallel:



W. B u s s e (26) versucht zu beweisen, daß die Leitfähigkeit durch eine im Oxydationsprozess entstehende Säure hervorgerufen wird. Die positiv geladenen Ionen sind demnach meistens einfach, maximal vierfach geladen, die negativen vorwiegend vier bis sechsfach, maximal achtfach. Busse schließt dies aus den verschiedenen Beweglichkeiten der Ionen. Seine Beobachtungen sprechen für das Vorhandensein einer Säure folgender Formel: $H_8P_4O_{14}$. Dieser Befund ist mit der Annahme eines lichtelektrischen Effektes nicht vereinbar, zumal auch durch Flußspat hindurch keine Ionisation stattfindet. Busse berichtet weiter, daß getrockneter Phosphor im Dunkeln eine Oxydschicht bildet, wahrscheinlich Phosphortrioxyd, das aufgespeichert wird, um dann bei genügender lokaler Temperaturerhöhung plötzlich unter Leuchten zu Phosphorpentoxyd oxydiert zu werden.

Die angelagerte Masse eines Ions nimmt, wie sich experimentell ergibt, proportional seiner Ladung zu. Dies bedeutet, daß eine anziehende Nähwirkung der Ionen auf neutrale Kerne vorhanden ist. Der Anlagerungsprozess vollzieht sich entsprechend der Konzentration der neutralen

Kerne allmählich, in feuchter Luft schneller als in getrockneter.

J. T a u s z und H. G ö r l a c h e r (27) führen Leitfähigkeitsmessungen bei Gegenwart reaktionshemmender Stoffe aus (Isopren, Cyclohexen, Cyclohexan und Benzol-Luftmischungen). Diese Stoffe unterbinden bei einer gewissen Konzentration das Leuchten des Phosphors. Es ergibt sich, daß auch die Ionisation stark erniedrigt wird und daß das allgemein benutzte Kriterium der Phosphor-oxydation, nämlich sein Leuchten, nicht als unbedingtes Kennzeichen einer stattfindenden Oxydation angesehen werden kann. Für die Oxydation von Phosphortrioxyd stellt diese Tatsache H. R i n d e (28) fest.

In einer weiteren Arbeit untersuchen J. T a u s z und H. G ö r l a c h e r (29) die Ionisation der den Phosphor umgebenden Luft in ruhendem und strömendem Zustande und in reinem Sauerstoff. Die Versuchsergebnisse beweisen, daß die Leitfähigkeit mit der Einwirkungszeit des Sauerstoffes zunimmt. Die Stärke der Ionisation ist direkt abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, von der Temperatur und der Phosphoroberfläche. Eine Leitfähigkeit tritt sowohl in feuchtem, als auch in trockenem Sauerstoff auf.

Mit dieser Arbeit sind die Versuche, die sich mit der Ionisation der den Phosphor umgebenden Luft befassen, vorläufig abgeschlossen.

- - - - -

Ü b e r s i c h t s t a f e l
= = = = =

für die Reaktionen, bei denen bis
jetzt Ionisation beobachtet wurde

Gasgemische:

Stickstoffmonoxyd mit Sauerstoff
Wasserstoff mit Sauerstoff
Kohlenmonoxyd mit Sauerstoff auf der Oberfläche von
Gold oder Silber
Kohlenmonoxyd mit Luft
Kohlenmonoxyd mit Wasserstoff und Luft

Reaktionen im Dampfzustand:

Hexan mit Luft
Äther mit Luft
Ammoniak mit Salzsäure
Ammoniak mit Salpetersäure
Ammoniak mit Kohlendioxyd
Ammoniak mit Schwefeldioxyd

Reaktionen auf der Oberfläche fester Stoffe:

Alkalimetalle mit Halogenen
Alkalimetalle mit Phosgen etc.
Oxydation von Alkalimetallen an feuchter Luft
Explosion fester explosiver Stoffe
Korrosion von amalgamiertem Aluminium
Oxydation von weißem Phosphor
Zersetzung von Ammoniumbichromat beim Glühen.

Reaktionen in Lösung:

Schwefelsäure mit Natriumsulfitlösung

Schwefelsäure mit Zinkperlen

Schwefelsäure mit Magnesiumpulver

Wasserstoffperoxyd mit Zinkperlen

Wasserstoffperoxyd mit Kaliumferrocyanid

Bariumperoxyd mit Kaliumferricyanid

Calciumcarbid mit Wasser

Calcium mit Wasser

Natriumamalgam mit Wasser

Aluminium mit Natriumhydroxydlösung

Ameisensäure mit schwefeliger Säure

Kaliumnitrit mit Ammonchlorid

Schwefel beim Schmelzen an der Luft

- - - - -

II. Problemstellung

= = = = =

In der vorliegenden Arbeit sollen verschiedene Fragen der Ionisation der Luft (des Gases) während des Verlaufes verschiedener chemischer Reaktionen untersucht und nach Möglichkeit geklärt werden.

Da man annimmt, daß bei fast allen Ionisationen bei den Ladungsträgern eine Art Spektrum der Größe auftritt, sollte eine Trennung der positiven und negativen Ionen ihrer Größe nach versucht werden. Weiterhin sollte bei den untersuchten Reaktionen festgestellt werden, ob ein Sättigungsstrom zu erzielen ist, da nur in diesem Fall alle erzeugten Ionen erfaßt werden können. Schließlich sollte soweit als möglich die Ionenausbeute, d.h. das Verhältnis der Zahl der Elementarladungen pro Elementarumsetzung bestimmt oder wenigstens geschätzt werden.

III. Versuchseinrichtung

= = = = =

Die Geschwindigkeit der Aufladung der Innenelektrode einer Ionisationskammer, die nach Aufhebung der Erdung am Elektrometerfaden zu beobachten ist, ist ein Maß für die Dichte N_+ der Ionen eines Vorzeichens, die sich bekanntlich nach der Formel berechnet:

$$N_+ = \frac{C}{300 \cdot e \cdot v} \cdot \frac{dU}{dt} \quad (\text{Gleichung 1})$$

C bedeutet in dieser Formel die Kapazität des sich aufladenden Systems in cm, e die Elementarladung in e.st.E. = $4,804 \cdot 10^{-10}$ e.st.E., v die je Sekunde angesaugte Luftmenge in cm^3 und dU/dt die beobachtete Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers in Volt/sec. Die Gesamtionenzahl N ergibt sich aus:

$$N = N_+ + N_- \quad (\text{Gleichung 2})$$

Für den Bau eines Ionenzählers ist es aufgrund der Formel 1 maßgebend, daß folgende Bedingungen eingehalten werden:

1. Die Kapazität des Zylinderkondensators muß möglichst klein gehalten werden, um verhältnismäßig kurze Meßzeiten zu erhalten. Einer Verkleinerung der Kapazität durch Verkürzung des Kondensatorzylinders oder Vergrößerung ihres Abstandes voneinander ist jedoch durch die entsprechende Erhöhung der erforderlichen Zylinder-spannung eine Grenze gesetzt. Diese sollte bei allen vorkommenden Messungen im Höchstfall 750 Volt nicht überschreiten; denn mit der Erhöhung der Spannung wächst die Gefahr des Vorhandenseins von Kriechströmen sowohl in der Zuleitung als auch an den Isolierungen

des Ionenzählers. Schließlich sind bei zu starker Spannungserhöhung Spitzenentladungen über geladene Staubeilchen und Stoßionisation zu befürchten.

2. Es ist ferner die Aufgabe gestellt zu diesem Zylinderkondensator ein Zusatzgerät zu konstruieren, das es ermöglicht als Reaktionsraum für mehrere verschiedene chemische Reaktionen zu dienen.
3. Mit der angelegten Zylinderspannung sollen alle Ionen, auch die schweren, bis zu einer Beweglichkeit von $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}/\text{Volt}$ abgefangen werden. Dazu ist eine gewisse Strömungsgeschwindigkeit notwendig. Andererseits muß darauf Rücksicht genommen werden, daß keine Wirbelströmung auftritt. Bei den meisten Messungen ist dies jedoch nicht zu befürchten, da die Strömungsgeschwindigkeit $400 \text{ cm}^3/\text{sec}$ nicht überschreitet. Dadurch wird auch erreicht, daß die Bahnen aller Ionen auf der Innenelektrode münden. Am Kondensatorzylinder ist dazu eine Mindestspannung U nötig, die ihrerseits abhängt von der Stärke des Luftstromes v , der Länge des Zylinders s und sich nach folgender Formel berechnet: (L. Funder, 31).

$$U = \frac{v}{2 \cdot K \cdot s} \cdot \ln \frac{R}{r} \quad (\text{Gleichung 3})$$

K ist in der Formel die "Beweglichkeit" eines Ions. Diese schwankt für die Kleinionen im Bereich bis zu $0,1 \text{ cm}^2/\text{sec}/\text{Volt}$ herab. Alle schwerer beweglichen Ionen, also die Ladungsträger mit einer geringeren Beweglichkeit als $0,1 \text{ cm}^2/\text{sec}/\text{Volt}$ werden den Großionen zugerechnet.

Maße und Aufbau des nach obigen Gesichtspunkten gebauten Groß- und Kleinionenzählers sind aus den Abb.: 1 und 2 (Seite 14 und 15) zu ersehen. Als Hauptbestandteil der Apparatur dient der Zylinderkondensator mit dem Innen-

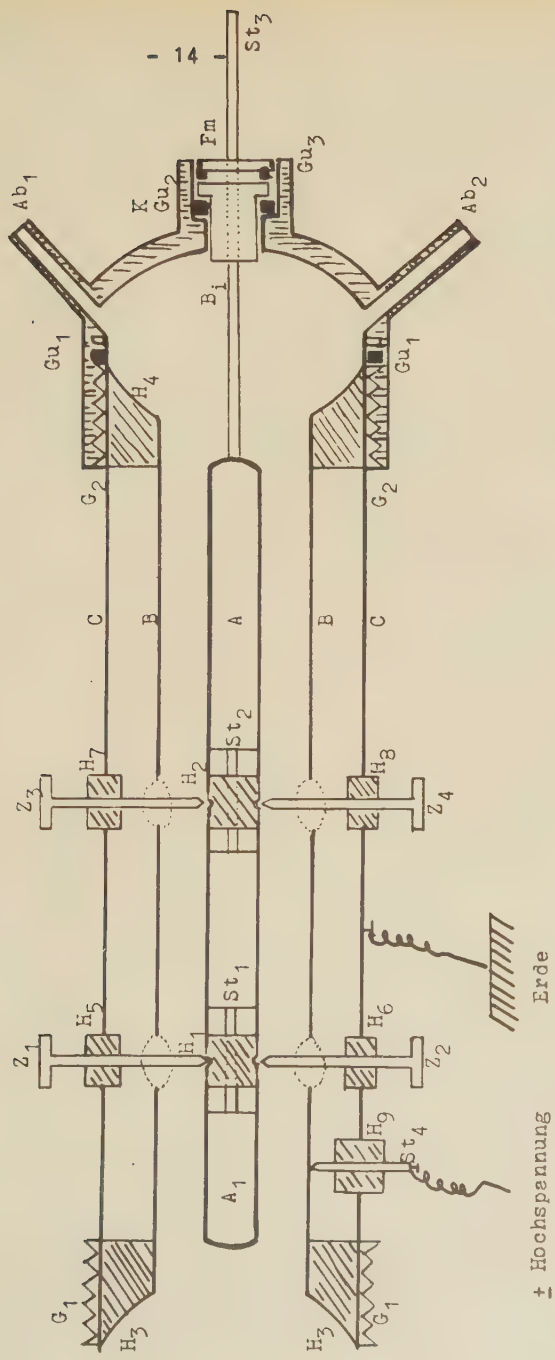


Abb.: 1. Zylinderkondensator.

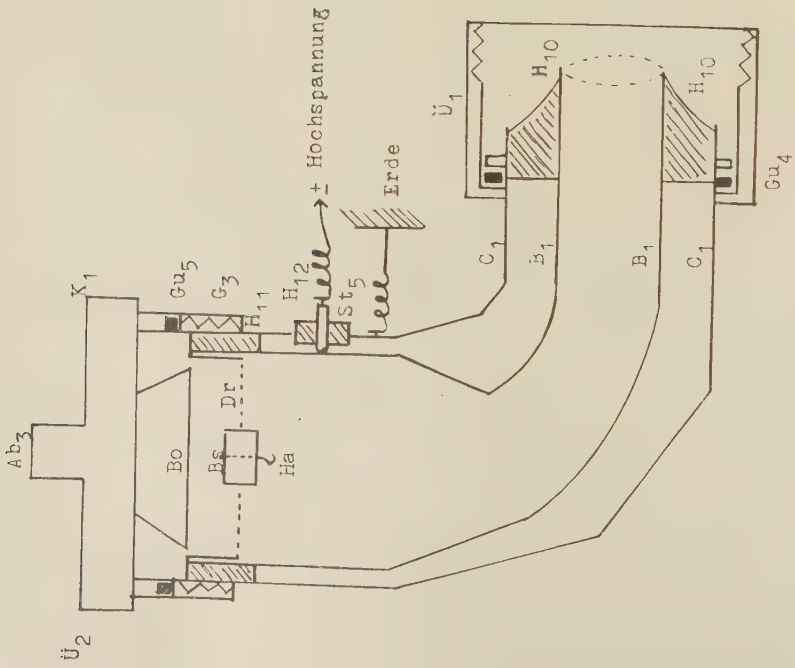


Abb.: 2. Zusatzgerät (Reaktionsraum).

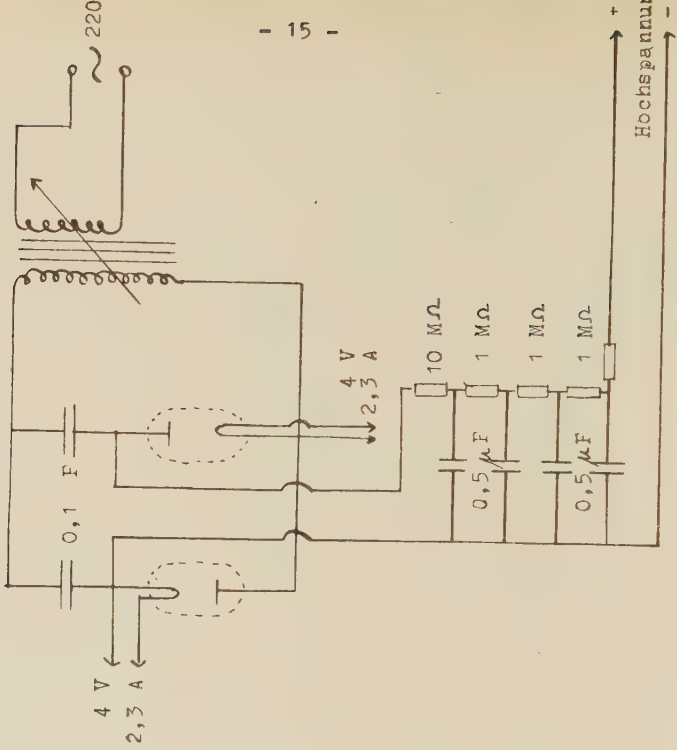


Abb.: 3. Schaltschema zur Erzielung der Hochspannung.

zylinder AA_1 - mit einer Gesamtlänge von 1 400 mm - und dem Spannungszyylinder B - Länge 1 450 mm -, die beide von einem Schutzzyylinder C - Länge 1 500 mm - umgeben sind.

Der Innenzyylinder AA_1 besteht aus einem Messingrohr mit dem Außenradius $r = 12,5$ mm. An den Enden ist die Innenelektrode abgerundet. An zwei Stellen ist der Innenzyylinder AA_1 durch Hartgummilaschen H_1H_2 voneinander getrennt. Diese eingesetzten Hartgummistücke von je 15 mm Länge und 12 mm Stärke sind innen durchbohrt zur Durchführung dünner Messingstäbe St_1 und St_2 , mit einem Durchmesser von 3 mm. Diese Stäbe St_1St_2 dienen dazu, daß die Innenelektrode AA_1 als ein einheitliches Stück an den Elektrometerfaden angeschlossen werden kann. Bei H_1 kann für die Messungen der Kleinionen der Stab St_1 entfernt werden und der Messingstab A_1 der Innenelektrode geerdet werden, um so zu erreichen, daß die Kleinionen ausgeschieden werden. Der Messingstab A_1 kann direkt an das Elektrometer angeschlossen werden mittels einer der drei Zentrierschrauben (Z_1). Die Anzahl der Groß- und Kleinionen ergibt sich dann aus der Differenz der Messungen für alle Ionen und der der Kleinionen. Es werden also erst alle Ionen gezählt und anschließend nur die Kleinionen. In der Mitte der Hartgummistücke H_1 und H_2 sind diese mit einer Rinne versehen, die als Lager für die Zentrierschrauben Z_{1-4} dienen. Die Zentrierung des Innenzyinders AA_1 erfolgt mit sechs Zentrierschrauben, von denen jeweils drei im Abstand von 120° gegeneinander verschoben sind.

Der Spannungszyylinder B mit dem Innenradius $R = 20$ mm ist an den Stellen, wo die Zentrierschrauben durchragen, mit einer runden Bohrung von 10 mm Durchmesser versehen. Durch diese Konstruktion wird erreicht, daß zwischen der mit dem Elektrometerfaden verbundenen Innenelektrode AA_1 und dem Hochspannung führenden Zylinder B keinerlei Isolierungen

benötigt werden. Eine Gefährdung des Elektrometerfadens durch Isolierfehler infolge Bestäubung, Kriechströme etc. ist dadurch ausgeschaltet.

Der Schutzzylinder C ist gegenüber dem Spannungszylinder B mit Hartgummiringen H_3 und H_4 isoliert, die zugleich als Lager für den Spannungszylinder B dienen. Die Zentrierschrauben sind durch Hartgummiführungen H_{5-8} eingeführt und werden bei den Messungen geerdet. Die Zuführung der Hochspannung zum Spannungszylinder B erfolgt durch eine starke Hartgummiisolierung H_9 gegenüber dem Schutzzylinder C mittels eines Metallstabes St_4 . Der Schutzzylinder C wird dauernd geerdet und an beiden Enden mit Gewinden G_1 und G_2 versehen. Auf einem dieser Gewinde G_1 kann das Zusatzgerät Abb.: 3 (Seite 15) aufgeschraubt werden. Am anderen Ende erfolgt der Abschluß durch eine Aluminiumkappe K, die mit zwei Absaugstutzen Ab_1 Ab_2 versehen ist (Abb.: 1, Seite 14). Die Kappe K ist in der Mitte durchbohrt, um die Bernsteinisolierung B_1 aufzunehmen. Diese Bernsteinisolierung dient zugleich als 3. Stütze für den Innenzylinder AA_1 . Mittels einer Flachmutter Fm mit Gummidichtung Gu_2 und Gu_3 wird die Isolierung abgedichtet gegenüber dem Innenraum. Die Flachmutter hat in der Mitte eine Durchbohrung von 6 mm Durchmesser für den Stab St_3 , Durchmesser 3 mm, zur Weiterführung zum Elektrometerfaden. Beim Aufschrauben der Kappe K auf den Zylinderkondensator (Abb.: 1) dichtet der Gummiring Gu_1 ab.

Beim Bau des Zusatzgerätes Abb.: 2 (Seite 15) ist es in erster Linie erforderlich, daß eine zweckmäßige Form gefunden wird, mit der möglichst viele verschiedene chemische Reaktionen ausgeführt werden können. Es erweist sich als vorteilhaft, eine "Knieform" zu wählen, da es beim Anschluß an den Zylinderkondensator mit der Überwurfmutter $\ddot{U}$ liegend und stehend angeschraubt werden kann.

Das Gerät selbst besteht aus einem Spannungszyylinder B_1 in der aus Abb.: 2 ersichtlichen Form, der immer auf die gleiche Spannung gebracht wird wie der Spannungszyylinder B des Kondensatorzylinders und einem immer geerdeten Schutzmantel C_1 . Die obere Öffnung, d.h. der Reaktionsraum hat einen Durchmesser von 50 mm und eine Tiefe von 150 mm (Inhalt ca. 245 cm^3). Der Anschluß an den Kondensatorzylinder erfolgt mit der Überwurfmutter $\ddot{U}_1$, die mit einem Gummiring Gu_4 abgedichtet wird. Es wird ferner darauf Rücksicht genommen, daß die Hartgummisolation H_3 des Kondensatorzylinders genau auf H_{10} des Anschlußgerätes aufsitzt. Der obere Einsatz K_1 besteht aus einer großen Überwurfmutter $\ddot{U}_2$ mit steilen Gewindegängen G_3 , um ein möglichst schnelles Einbringen der reagierenden Substanzen zu gewährleisten. Durch den Stutzen Ab_3 wird Luft oder Sauerstoff eingeblasen und über einem eingebauten Bolzen Bo so verteilt, daß die in der Zuleitung evtl. vorhandene Turbulenz der Strömung nicht auf den Reaktionsraum übergreifen kann. Anschließend muß die Luft durch ein Drahtgitter Dr an den reagierenden Substanzen vorbeistreichen. In das Drahtgitter ist ein Haken Ha , durch Bernstein Bs isoliert, angebracht, um auch solche Substanzen zur Reaktion bringen zu können, die mit dem Spannungszyylinder B_1 , auch nicht über Isolierungen hinweg, in Verbindung kommen dürfen. Der Spannungszyylinder B_1 ist gegenüber dem Schutzmantel C_1 mit zwei Hartgummiringen H_{10} und H_{11} isoliert. Die Hochspannung wird durch eine gute Hartgummisolation H_{12} mittels eines Stabes St_5 dem Spannungszyylinder B_1 zugeführt.

Durch einen elektrisch betriebenen Ventilator wird die Luft durch das Zusatzgerät und den angeschlossenen Zylinderkondensator gedrückt. Vorher wird gewöhnliche Zimmerluft (oder bei den Messungen mit Sauerstoff, Bombensauerstoff der Fa. Linde) über $CaCl_2$ und einer längeren Kolonne von Glasgefäßen, die mit P_2O_5 gefüllt sind, ge-

trocknet und entstaubt, um wirklich einheitliche und reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten.

Die Zuleitung der Spannungen zu den Spannungszyklindern B und B₁ erfolgt durch isolierte Leitungen mit geerdeter Metallumspinnung (Hochspannungskabel).

Zur Sicherung bei versehentlichen Kurzschlüssen beim Arbeiten werden die Apparatur und das Elektrometer durch Zwischenschaltung entsprechend hoher Widerstände ($1M\Omega$), die evtl. entstehenden Kurzschlußströme zwischen beliebigen Kontaktstellen auf einen äußerst geringen Wert gedrosselt.

Die Isolierungen, ob Hartgummi oder Bernstein werden von Zeit zu Zeit mit Dioxan purissime (Fa. Merck, Darmstadt) abgewaschen, um auch die geringsten sich bildenden Wasserhäutchen zu beseitigen und einwandfreie Messungen zu erzielen, ebenso werden auch die Messingzylinder AA₁ und B des Zylinderkondensators entstaubt.

Die am Spannungszylinder B des Zylinderkondensators anzulegende Hochspannung wird mittels eines Hochspannungstrafos und anschließender Gleichrichtung mit zwei Gleichrichterröhren vom Typ 1875 P 01 Philips Valvo erhalten (Abb.: 3, Seite 15). In diesem Fall ist auf die Siebung besondere Sorgfalt zu verwenden. Vor dem Hochspannungstrafo wird auf der Netzseite noch ein Spannungsgleichhalter für Wechselstrom 220 Volt eingeschaltet, ebenso wird ein Spannungsgleichhalter für die Heizspannung der Röhren verwendet. (Daten der Spannungsgleichhalter:
Eingangsspannung: 220 Volt $\pm$ 15 %
Ausgangsspannung: 220 Volt $\pm$ 1 %).

Für die Messungen zur Bestimmung des Ionisationsstromes bei der Korrosion von amalgamiertem Aluminium ist die oben beschriebene Versuchseinrichtung nicht zu gebrauchen, da bei einer Versuchsdauer von 5 bis 10 Minuten die vorbeiströmende Luft das Korrosionsprodukt mitreißt und so den Zylinderkondensator sehr schnell verstaubt und unbrauchbar macht. Deshalb werden diese Versuche bei ruhender Luft bzw. Sauerstoff durchgeführt. Die verwendete Versuchseinrichtung ist aus den Abb.: 4 und 5 (Seite 22 und 23) zu ersehen.

Die Ionisationskammer besteht aus einer Messinghülse G - 260 mm lang, 78 mm Durchmesser, 0,8 mm Wanddicke -. Diese ist oben und unten mit einer Kupferkappe D_1D_2 abgeschlossen. Am unteren festangelöteten Deckel D_2 ist in der Mitte ein Metallstab M (12 mm Durchmesser) zum Aufschrauben auf das 4 mm Gewinde des Elektrometers angebracht. Der obere luftdicht sitzende Verschluß D_1 der Kammer hat in der Mitte eine Durchbohrung von 45 mm Durchmesser, um den Isoliersatz I aufzunehmen. Dieser besteht von außen nach innen: aus einem Hartgummiring H, einem geerdeten Metallring M_1 , der in die Kammer hineinragt Bernstein B und einem Metallstift M_2 . Dieser in Bernstein eingeschraubte Metallstift dient als Aufhängevorrichtung für eine aus Hartmessingdraht gewickelte Federwaage Fw. Das für die Versuche verwendete Aluminiumblech hängt frei an dieser Waage. An die Aluminiumfolie wird noch eine Leichtmetallschale Sch (Durchmesser 48 mm) angebracht, um ein Herunterfallen des Korrosionsproduktes zu verhindern. Für die Bestimmung der Ionenausbeute muß das Korrosionsprodukt gewogen werden. Aus diesem Grunde sind in die Kammer zwei gegenüberliegende und luftdicht angebrachte Kunststoffenster F_1F_2 eingebaut. Durch die beiden mit Hähnen H_1H_2 versehenen Stutzen St_1St_2 wird die Kammer mit Sauerstoff gefüllt. Der verwendete Sauerstoff

wird einer Bombe entnommen und über Phosphorpentoxyd getrocknet (Fa. Linde: gereinigter Sauerstoff, mindestens 99,9 %ig).

Zur Bestimmung der Ionenausbeute ist es erforderlich, die Gewichtszunahme der korrodierenden Folie zu bestimmen. Dazu dient die Federwaage Fw. Zur Abbildung des unteren Endes der Federwaage Fw auf einem in 4,5 m entfernten Bildschirm Bs dient ein Linsenpaar L_1, L_2 - Brennweite: $L_1 = 10$ cm, $L_2 = 12$ cm - (Abb.: 5, Seite 23). Als Projektionslampe wird eine 200 Watt Lampe La verwendet, aus der mit Hilfe eines Spaltes Sp ein Teil des Lichtes ausgeblendet wird. Die für die Versuche ausreichende Empfindlichkeit der Federwaage nach dieser Anordnung beträgt bei 1 g Belastung (Schale und Aluminiumfolie): 1 mg Gewicht = ca. 2 mm auf dem Bildschirm. Durch die angehängte Schale Sch tritt eine Dämpfung der Feder ein.

Bei allen durchzuführenden Ionisationsmessungen ist es unbedingt erforderlich, um die Ionisationskammer und das Elektrometer einen geerdeten Faradaykäfig Fk anzubringen. Das gesamte Schaltbild, das zur Bestimmung des Ionisationsstromes bei der Korrosion von amalgamiertem Aluminium verwendet wird, ist aus Abb.: 5 (Seite 23) zu ersehen.

- - - - -

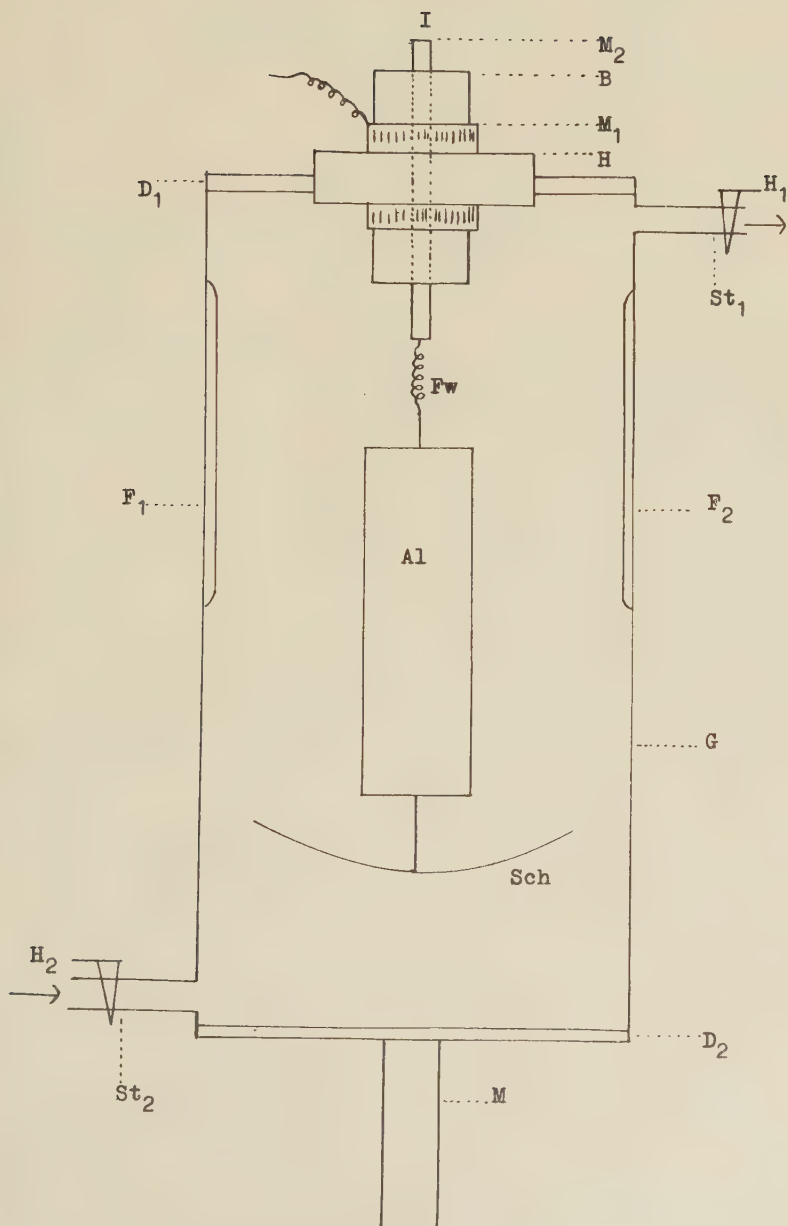


Abb.: 4. Ionisationskammer.

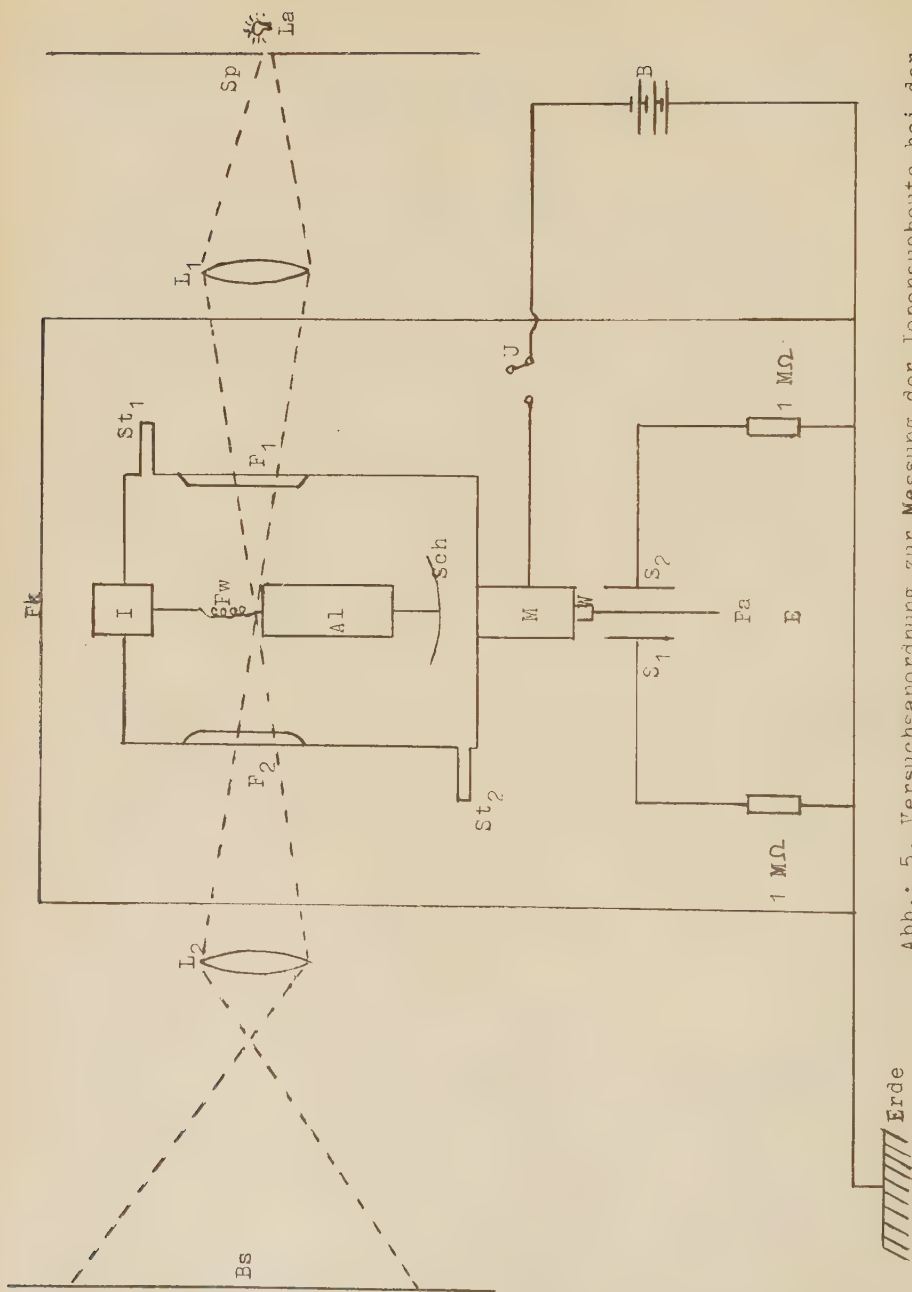


Abb.: 5. Versuchsanordnung zur Messung der Ionenaustausche bei der Korrosion von amalgamiertem Aluminium.

IV. Elektrometerschaltungen

= = = = =

A. Saitenschaltung

Die Messungen werden mit dem Saitenelektrometer nach Lutz-Edelmann Nr. 1 022 durchgeführt.

Das Schaltschema ist aus Abb.: 6 (Seite 25) ersichtlich. Die beiden Schneiden Sch_1 und Sch_2 werden auf gleichen Abstand von der Saite Fa gebracht und mit Hilfsbatterien B_1 und B_2 (2 Anodenbatterien) auf entgegengesetzt gleiches Potential gebracht. Die genaue Einstellung erfolgt durch das Potentiometer P_1 . Der Kommutator Ko dient dazu, daß an den beiden Elektrometerschneiden die Spannungen kommutiert werden können; denn dadurch wird die Meßgenauigkeit auf fast das Doppelte erhöht. Der Schalter Sc wird eingebaut, um in besonderen Fällen (Kurzschlüssen, Verstaubungen etc.) die beiden Schneiden sofort erden zu können. Die Empfindlichkeit des Elektrometers wird durch ein niedriges Potential, 1 bis 2 Volt, mittels eines Eichtasters ET mit einer Hartgummiisolierung I auf die Saite Fa gebracht und vor jeder Meßreihe überprüft. Das zu messende Potential wird an die Saite Fa gelegt. (Bei den meisten Messungen der Innenzylinder AA_1 des Zylinderkondensators.)

Die Schneidenspannung beträgt bei den durchgeführten Messungen ± 60 Volt.

Nähere Erläuterungen siehe bei Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik (32).

V. Eichungen

= = = = =

An den verwendeten Apparaturen sind folgende Werte durch Eichungen zu bestimmen:

1. Die Kapazität des Zylinderkondensators Abb.: 1 (Seite 14), als kombinierter Groß- und Kleinionenzähler und als Großionenzähler.
2. Die Kapazität des Zusatzgerätes Abb.: 2 (Seite 15).
3. Die Kapazität der Ionisationskammer Abb.: 3 (Seite 22).
4. Die Luftgeschwindigkeit im Zylinderkondensator.
5. Die Elektrometereichung.

Die Kapazitäten unter Punkt 1 bis 3 werden mit einer Philipsbrücke (Philoskop) anhand von Meßreihen von je 20 Messungen ermittelt und ihr mittlerer relativer Fehler bestimmt. Die Werte sind in der Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1

Kapazität des Ionenzählrohrs ohne den Reaktionsraum in pF.

pF	v	v ²
222	- 1,4	1,96
225	- 4,4	19,36
219	+ 1,6	2,56
221	- 0,4	0,16
225	- 4,4	19,36
218	+ 2,6	6,76
219	+ 1,6	2,56
218	+ 2,6	6,76
216	+ 4,6	21,16
220	+ 0,6	0,36
222	- 1,4	1,96
225	- 4,4	19,36
222	- 1,4	1,96
219	+ 1,6	2,56
218	+ 2,6	6,76
220	+ 0,6	0,36
222	- 1,4	1,96
220	+ 0,6	0,36
220	+ 0,6	0,36
221	- 0,4	0,16

Der Mittelwert aus diesen 20 Messungen beträgt: 220,6 pF.

Der absolute Fehler beträgt:

$$x = \pm \sqrt{\frac{(v \cdot v)}{n \cdot (n-1)}}$$

$$= \pm \sqrt{\frac{11680}{20 \cdot 19}} = \pm 5,54$$

Absoluter Fehler:
220,6 $\pm$ 5,54 pF.

Relativer Fehler:
 $\pm$ 2,51 %.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kapazität des Ionenzählrohrs
mit dem Reaktionsraum in pF.

pF	v	v ²
255	+ 2,8	7,84
259	- 1,2	1,44
260	- 2,2	4,84
257	+ 0,8	0,64
257	+ 0,8	0,64
257	+ 0,8	0,64
255	+ 2,8	7,84
260	- 2,2	4,84
260	- 2,2	4,84
260	- 2,2	4,84
259	- 1,2	1,44
256	+ 1,8	3,24
259	- 1,2	1,44
260	- 2,2	4,84
261	- 3,2	10,24
259	- 1,2	1,44
260	- 2,2	4,84
255	+ 2,8	7,84
259	- 1,2	1,44
258	- 0,2	0,04

Mittelwert: 257,8 pF.

Kapazität des Kleinionenzäh-
lers in pF.

pF	v	v ²
199	+ 0,3	0,09
195	+ 4,3	18,49
200	- 0,7	0,49
198	+ 1,3	1,69
201	- 1,7	2,89
198	+ 1,3	1,69
198	+ 1,3	1,69
200	- 0,7	0,49
201	- 1,7	2,89
196	+ 3,3	10,89
199	+ 0,3	0,09
202	- 2,7	7,29
200	- 0,7	0,49
201	- 1,7	2,89
198	+ 1,3	1,69
199	+ 0,7	0,49
201	- 1,7	2,89
200	- 0,7	0,49
198	+ 1,3	1,69
201	- 1,7	2,89

Mittelwert: 199,25 pF.

Absoluter Fehler:

$$x = \pm \sqrt{\frac{7040}{20 \cdot 19}} = \pm 4,31 \text{ pF}$$

Absoluter Fehler:

$$x = \pm \sqrt{\frac{6180}{20 \cdot 19}} = \pm 4,03 \text{ pF}$$

Relativer Fehler:

$$\frac{\Delta x}{x} = \pm \frac{4,31}{257,8} = \pm 0,0167$$

Relativer Fehler:

$$\frac{\Delta x}{x} = \pm \frac{4,03}{199,25} = 0,0202$$

$$= \pm 1,67 \%$$

$$= \pm 2,02 \%$$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kapazität der Ionisationskammer in pF.

pF	v	v ²
36	0	0
36	0	0
37	- 1	1
35	+ 1	1
35	+ 1	1
35	+ 1	1
36	0	0
37	- 1	1
35	+ 1	1
35	+ 1	1
36	0	0
37	- 1	1
37	- 1	1
36	0	0
36	0	0
37	- 1	1
36	0	0
37	- 1	1
37	- 1	1
36	0	0

Absoluter Fehler:

$$x = \pm \sqrt{\frac{1200}{20 \cdot 19}} = \pm 1,78 \text{ pF.}$$

Relativer Fehler:

$$\frac{\Delta x}{x} = \pm \frac{1,78}{36,01} = \pm 0,0493$$

$$= \pm 4,93 \text{ \%}$$

Mittelwert: 36,01 pF.

Die aus Tabelle 1 hervorgehenden Mittelwerte für die Kapazitäten müssen nun noch umgerechnet werden. Der Umrechnungsfaktor beträgt: 1 cm = 1,11 pF.

Bei den nun erhaltenen Werten ist darauf zu achten, daß die für den Kleinionenzähler erhaltene Kapazität noch von der für den Großionenzähler gefundenen abgezogen werden muß:

$$220,6 \text{ pF} - 199,25 \text{ pF} = 21,35 \text{ pF.}$$

Das als Kleinionenzähler verwendete Stück des Zylinderkondensators hat also eine Kapazität von 21,35 pF.

Für die in Kap. VII (Versuchsergebnisse, Seite 32 bis 113) durchgeführten Berechnungen werden folgende Kapazitätswerte genommen:

Großionenzähler ohne Reaktionsraum: $220,6 \text{ pF} = 200,6 \text{ cm} = C_g$.

Großionenzähler mit Reaktionsraum: $257,8 \text{ pF} = 234,4 \text{ cm} = C_{gr}$.

Kleinionenzähler ohne Reaktionsraum: $21,35 \text{ pF} = 19,5 \text{ cm} = C_k$.

Kleinionenzähler mit Reaktionsraum: $58,55 \text{ pF} = 53,3 \text{ cm} = C_{kr}$.

Zusatzgerät: $37,2 \text{ pF} = 33,8 \text{ cm} = C_r$.

Ionisationskammer: $36,01 \text{ pF} = 32,44 \text{ cm} = C_i$.

Die Eichung der Luftgeschwindigkeit im Zylinderkondensator erfolgt durch den Einbau eines Strömungsmessers. Dieser wird einmal vor dem Zusatzgerät und einmal hinter dem Ionen-zähler eingeschaltet und die Werte verglichen. Durch entsprechende Regulierung einer Drosselklappe am Ventilator kann der Luftstrom verstärkt oder geschwächt werden. Diese Drosselklappe hat eine Gradeinteilung von 0 bis 90° , die auf den entsprechenden Luftstrom geeicht wurde.

Die Elektrometereichung wird nach den Angaben von Kohl-rausch (32) durchgeführt und ist hier nicht näher erläutert.

VI. Durchführung der Messungen

= = = = =

Vor dem Einbringen in das Zusatzgerät (Reaktionsraum), Abb.: 2, Seite 15, werden die Reaktionspartner in einem Porzellanschiffchen miteinander gemischt. Die Kappe K_1 wird abgenommen und das Porzellanschiffchen möglichst schnell in den Reaktionsraum gebracht. Bei einiger Übung gelingt dies in ca. 15 bis 30 Sekunden.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers, dessen Schneidenspannung ± 60 Volt beträgt (s. Seite 24 und Abb.: 6, Seite 25), wird je nach der Ionendichte auf Werte von etwa 10 bis 50 Skalenteilen je Volt eingestellt und durch Anlegen einer Eichspannung von 1 bis 2 Volt des öfteren überprüft.

Für die Messung wird der Ventilator auf die volle Drehzahl gebracht. Alsdann wird die Drosselklappe eingestellt, der Erdungsstift ET von der Innenelektrode St_5 gelöst und die Wanderung des Elektrometerfadens anhand einer Stoppuhr verfolgt. Die Zeiten, die der Faden zur Durchwanderung bestimmter Skalenintervalle braucht, werden abgelesen. Aus der Wanderungsgeschwindigkeit des Elektrometerfadens und der Voltempfindlichkeit des Elektrometers folgt der Potentialzuwachs dU der Innenelektrode AA_1 in der Zeiteinheit dt in Volt/sec, der zur Umrechnung auf e.s.t.E. durch 300 zu dividieren ist (Gleichung 1, Seite 12).

Vor und nach einer jeden Meßreihe wird das Verhalten des Fadens bei aufgehobener Erdung und geschlossener Drosselklappe verfolgt und beobachtet. Bleibt der Faden hierbei unverändert in der Null-Lage, so ist sichergestellt, daß die unmittelbar darauf folgende Wanderung bei durchströ-

mender Luft ausschließlich auf die durch chemische Reaktionen hervorgerufene Elektrizität zurückgeführt werden kann.

Vor und nach jeder Meßreihe wird die Blindaufladung bzw. Blindabfall der Apparatur bestimmt und von den erhaltenen Meßergebnissen abgezogen.

In den Meßpausen werden Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftdruck gemessen, da diese Faktoren auf die Messungen großen Einfluß ausüben können.

Einzelheiten und evtl. Abweichungen sind bei den einzelnen Reaktionen in Kap. VII Meßergebnisse gesondert angeführt.

- - - - -

VII. Versuchsergebnisse

= = = = =

A. Messungen bei der Korrosion von amalgamiertem Aluminium.

1. Nachweis der negativen Ladungsträger und Versuch zur Bestimmung des Sättigungsstromes.

Wird eine Aluminiumfolie wenige Sekunden in eine Lösung von Merkurichlorid eingetaucht, so bemerkt man nach dem Abtrocknen des Bleches, daß dieses sofort trübe anläuft und nach einiger Zeit ausblüht. Das Korrosionsprodukt wächst rasch in die Höhe (1 bis 2 cm) und fällt nach einiger Zeit ab. Die bei diesem Vorgang auftretende Leitfähigkeit der Luft kann in einer Ionisationskammer nachgewiesen werden. Von Krasjuk und Kalinin (14) können nur positive Ionen bei der Korrosion von amalgamiertem Aluminium nachgewiesen werden. Es wird daher der Versuch unternommen, die Existenz negativer Ladungsträger experimentell nachzuweisen.

a) Ausführung der Messungen.

Zur Anwendung kommt hierzu die Influenzschaltung für das Elektrometer (s. Seite 24) und die auf den Seiten 20 bis 23 näher beschriebene Versuchseinrichtung.

Von einer Rolle Aluminiumblech (Fa. Merck, gereinigtes Aluminium, 99,99 %) wird ein Streifen von 10 cm Länge und 3 cm Breite (Gewicht ca. 1 100 mg) abgeschnitten. Durch Eintauchen (10 Sekunden lang) des Bleches zu 3/4 seiner Länge in eine gesättigte Merkurichloridlösung in absolutem Alkohol wird aktiviert (Gehalt der HgCl_2 -Lösung an Hg = 37 mg/cm^3).

Hierauf wird die Aluminiumfolie schnell aus der Lösung herausgezogen und unten die Schale Sch angehängt. Beides zusammen wird dann an der Federwaage Fw befestigt und die Kammer verschlossen. Über Phosphorpentoxyd getrockneter Sauerstoff wird eine Minute lang mit einer Geschwindigkeit von ca. 2 bis 3 Liter pro Minute durch die Kammer geleitet. Dadurch erzielt man ein schnelleres Abtrocknen des Aluminiumbleches und zugleich erhält man aber auch in der Kammer eine trockene Sauerstoffatmosphäre. Hierauf werden die Hähne H_1H_2 an den beiden Stutzen St_1 und St_2 geschlossen, die Sauerstoffzuleitungsschläuche abgenommen und über die gesamte Versuchseinrichtung ein Faradaykäfig gestellt. Bei ruhender Sauerstoffatmosphäre wird die Ionisationskammer über den Eich-taster ET aufgeladen und der Ladungsabfall pro Zeiteinheit bestimmt. Dieser Ladungsabfall (meistens 70 Volt = 20 bis 30 Skalenteile) wird zeitmäßig mit einer Stoppuhr bestimmt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis die Reaktion zu Ende gelaufen ist, d.i. nach ca. 120 bis 140 Minuten Versuchsdauer. Auf diese Weise erhält man für die ganze Versuchsdauer Meßpunkte. Diese Meßpunkte des Ionisationsstromes i werden in Abhängigkeit von der Versuchsdauer in einem Koordinatensystem aufgetragen als Zeit-Ionisationsstromkurve, die je nach angelegter Spannung ein verschiedenes Maximum zeigt. Die Größe des Ionisationsstromes errechnet sich aus der Formel:

$$i = \frac{C \cdot dU}{300 \cdot dt} \quad (\text{Gleichung 4})$$

und wird in elektrostatischen Einheiten (e.st.E.) angegeben - vgl. Tausz und Görlacher (29) -. In Gleichung 4 bedeuten C die Kapazität des Systems, diese beträgt hier bei diesen Versuchen $C_1 = 32,44$ cm (s. Tabelle 1, Seite 28) und dU/dt die beobachtete Entladegeschwindigkeit des Elektrometers in Volt pro Sekunden.

Bei allen durchgeführten Meßreihen wird vor Beginn und nach Beendigung des Versuches eine Bestimmung des Leerabfalles durchgeführt und von den erhaltenen Werten abgezogen.

b) Ergebnisse der Messungen.

Es werden bei mehreren verschiedenen Spannungen, 350, 450, 475, 510, 560 und 610 Volt, je 5 bis 6 Meßreihen des Ionisationsstromes unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 (Seite 35 bis 37) aufgeführt.

Die Auswertung der einzelnen Meßpunkte aus den einzelnen Meßreihen erfolgt so, daß jede Meßreihe mit ihren Meßpunkten für eine Spannung auf Millimeterpapier aufgetragen und miteinander verbunden wird. Als Abszisse wird die Versuchsdauer in Minuten und als Ordinate die Größe des Ionisationsstromes i in e.st.E. verwendet. Für jede Spannung wird so eine "Kurvenschar" erhalten. Aus dieser werden im Abstand von 10 zu 10 Minuten auf der Abszisse die Mittelwerte graphisch bestimmt. Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 (Seite 38) eingetragen.

Die aus den Mittelwerten erhaltenen Zeit-Ionisationsstromkurven werden dann in einem Koordinatensystem aufgetragen, Abb.: 7 (Seite 39). Die Abszisse gibt die Versuchsdauer in Minuten und die Ordinate den Ionisationsstrom i in e.st.E. an. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die erhaltenen Kurven mehr oder weniger stark abfallend sind, je nach angelegter Spannung. Jede dieser Kurven strebt für sich einem Grenzwert zu.

Bemerkenswert an den Versuchsergebnissen ist, daß es bei Verwendung der oben (Seite 20 bis 23) beschriebenen Versuchselektrodenrichtung nicht gelingt, ein Maximum des Ionisationsstromes für die negativen Ladungsträger eindeutig zu bestimmen. Die erste mögliche exakte Messung liegt zwischen 10 und 15 Minuten Versuchsdauer. Der Höhepunkt der Leitfähigkeit wird wahrscheinlich aber bereits nach ca. 2 bis 4 Minuten Versuchsdauer erreicht. Es ist unter den gegebenen Bedingungen leider nicht möglich, die erste Messung früher zu starten.

In den Tabellen 2 und 3 gibt die Spalte 1 jeweils die Versuchsdauer in Minuten an. Dies ist die Zeit, die vom Beginn der Aktivierung der Aluminiumfolie bis zum Ende der jeweiligen Messung verstrichen ist. Die Werte über die Größe des Ionisationsstromes i in e.st.E. sind in Spalte 2 aufgeführt.

Tabelle 2

475 Volt

Meßreihe 1		Meßreihe 2		Meßreihe 3	
1	2	1	2	1	2
Vers.d. i. Min.	Ion.str. in e.st.E.	Vers.d. i. Min.	Ion.str. in e.st.E.	Vers.d. i. Min.	Ion.str. in e.st.E.
0	-	0	-	0	-
12	$0,46 \cdot 10^{-2}$	10	$0,51 \cdot 10^{-2}$	9	$0,53 \cdot 10^{-2}$
23	0,43	21	0,45	20	0,44
36	0,37	33	0,36	33	0,37
48	0,35	45	0,30	45	0,34
62	0,26	58	0,26	61	0,29
90	0,19	72	0,22	76	0,21
105	0,17	86	0,18	90	0,17
120	0,16	102	0,17	107	0,15
135	0,17	121	0,13	133	0,13
149	0,10	140	0,11	---	---
167	0,02	---	---	---	---

Meßreihe 4

Meßreihe 5

1	2	1	2
Vers.d. i. Min.	Ion.str. in e.st.E.	Vers.d. i. Min.	Ion.str. in e.st.E.
0	-	0	-
12	$0,49 \cdot 10^{-2}$	15	$0,42 \cdot 10^{-2}$
25	0,41	30	0,35
39	0,35	46	0,33
54	0,28	64	0,25
71	0,22	82	0,19
90	0,18	102	0,18
111	0,14	128	0,15
130	0,12	142	0,12
160	0,09	---	---

Tabelle 2 (Fortsetzung)

510 Volt

Meßreihe 1		Meßreihe 2		Meßreihe 3	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
12	$0,83 \cdot 10^{-2}$	10	$0,86 \cdot 10^{-2}$	15	$0,74 \cdot 10^{-2}$
21	0,78	18	0,75	30	0,62
34	0,62	28	0,64	43	0,51
45	0,50	38	0,53	57	0,35
62	0,37	50	0,41	80	0,20
81	0,25	61	0,35	100	0,19
95	0,21	78	0,23	118	0,12
111	0,16	99	0,19	142	0,05
130	0,15	110	0,15	---	---
---	---	125	0,13	---	---

Meßreihe 4		Meßreihe 5		Meßreihe 6	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
13	$0,88 \cdot 10^{-2}$	16	$0,73 \cdot 10^{-2}$	12	$0,86 \cdot 10^{-2}$
24	0,68	32	0,58	21	0,70
36	0,51	48	0,41	35	0,52
48	0,39	69	0,25	50	0,40
61	0,30	93	0,16	70	0,36
75	0,24	116	0,14	85	0,27
102	0,16	148	0,06	107	0,20
128	0,12	---	---	131	0,16

560 Volt

Meßreihe 1		Meßreihe 2		Meßreihe 3	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
10	$1,23 \cdot 10^{-2}$	11	$1,20 \cdot 10^{-2}$	10	$1,19 \cdot 10^{-2}$
20	1,07	25	0,98	19	1,05
29	0,88	37	0,66	29	0,90
40	0,64	49	0,48	41	0,67
51	0,58	62	0,46	53	0,53
62	0,44	76	0,35	66	0,40
74	0,39	89	0,28	80	0,20
86	0,30	105	0,23	94	0,25
100	0,21	125	0,23	110	0,17
114	0,19	148	0,16	126	0,16
129	0,13	---	---	143	0,14
145	0,09	---	---	---	---

Tabelle 2 (Fortsetzung)

560 Volt

Meßreihe 4		Meßreihe 5		Meßreihe 6	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
15	$1,20 \cdot 10^{-2}$	12	$1,19 \cdot 10^{-2}$	11	$1,25 \cdot 10^{-2}$
30	0,95	25	0,92	23	1,00
46	0,60	37	0,70	35	0,75
65	0,46	50	0,55	49	0,54
82	0,30	66	0,37	63	0,35
101	0,25	81	0,32	79	0,23
123	0,16	98	0,23	99	0,20
143	0,14	116	0,20	120	0,15
---	---	133	0,15	145	0,14
---	---	152	0,10	---	---

610 Volt

Meßreihe 1		Meßreihe 2		Meßreihe 3	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
5	$2,59 \cdot 10^{-2}$	11	$2,58 \cdot 10^{-2}$	9	$2,62 \cdot 10^{-2}$
10	2,35	20	1,40	18	1,30
15	1,35	29	1,09	28	1,00
19	1,24	39	0,70	40	0,75
25	1,13	51	0,59	52	0,55
32	0,89	65	0,48	64	0,49
44	0,66	80	0,38	77	0,43
51	0,62	95	0,36	96	0,32
71	0,47	112	0,29	116	0,25
84	0,26	126	0,22	138	0,24
111	0,25	140	0,19	---	---
125	0,23	162	0,15	---	---
133	0,20	---	---	---	---

Meßreihe 4

1	2
0	-
11	$2,40 \cdot 10^{-2}$
19	1,29
27	1,05
36	0,82
45	0,61
55	0,51
67	0,51
87	0,38
109	0,26
130	0,19
155	0,17

Tabelle 3 (Mittelwerte)

350 Volt		450 Volt		475 Volt	
1	2	1	2	1	2
Vers.d. i. Min.	Ion.str. in e.st.E.	Vers.d. i. Min.	Ion.str. in e.st.E.	Vers.d. i. Min.	Ion.str. in e.st.E.
0	-	0	-	0	-
12	$0,08 \cdot 10^{-2}$	10	$0,26 \cdot 10^{-2}$	10	$0,52 \cdot 10^{-2}$
20	0,079	14	0,25	20	0,42
31	0,079	21	0,22	30	0,37
45	0,079	29	0,20	40	0,34
60	0,08	36	0,20	50	0,31
76	0,08	48	0,18	60	0,27
98	0,079	72	0,17	70	0,23
---	---	---	---	80	0,20
---	---	---	---	90	0,18
---	---	---	---	100	0,17
---	---	---	---	110	0,15
---	---	---	---	120	0,15
---	---	---	---	130	0,14
---	---	---	---	140	0,12

510 Volt		560 Volt		610 Volt	
1	2	1	2	1	2
Vers.d. i. Min.	Ion.str. in e.st.E.	Vers.d. i. Min.	Ion.str. in e.st.E.	Vers.d. i. Min.	Ion.str. in e.st.E.
10	$0,83 \cdot 10^{-2}$	10	$1,21 \cdot 10^{-2}$	10	$2,45 \cdot 10^{-2}$
20	0,72	20	1,06	20	1,295
30	0,60	30	0,88	30	1,015
40	0,49	40	0,65	40	0,74
50	0,41	50	0,545	50	0,595
60	0,36	60	0,455	60	0,52
70	0,31	70	0,37	70	0,47
80	0,26	80	0,305	80	0,39
90	0,22	90	0,265	90	0,335
100	0,19	100	0,225	100	0,30
110	0,17	110	0,20	110	0,27
120	0,16	120	0,18	120	0,24
---	---	130	0,165	130	0,21
---	---	140	0,41	140	0,18
---	---	150	0,11	150	0,17
---	---	---	---	160	0,155

Zur Bestimmung eines evtl. auftretenden Sättigungsstromes verfährt man nun so, daß die in Abb.: 7 (Seite 39) erhaltenen Werte bei einer Versuchsdauer von 10 Minuten in einem Koordinatensystem in Abhängigkeit von der an die Ionisationskammer angelegten Spannung aufgetragen werden, wie dies aus Abb.: 8 (Seite 39) ersichtlich ist. Es zeigt sich, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen kein Sättigungsstrom für die negativen Ionen zu erhalten ist.

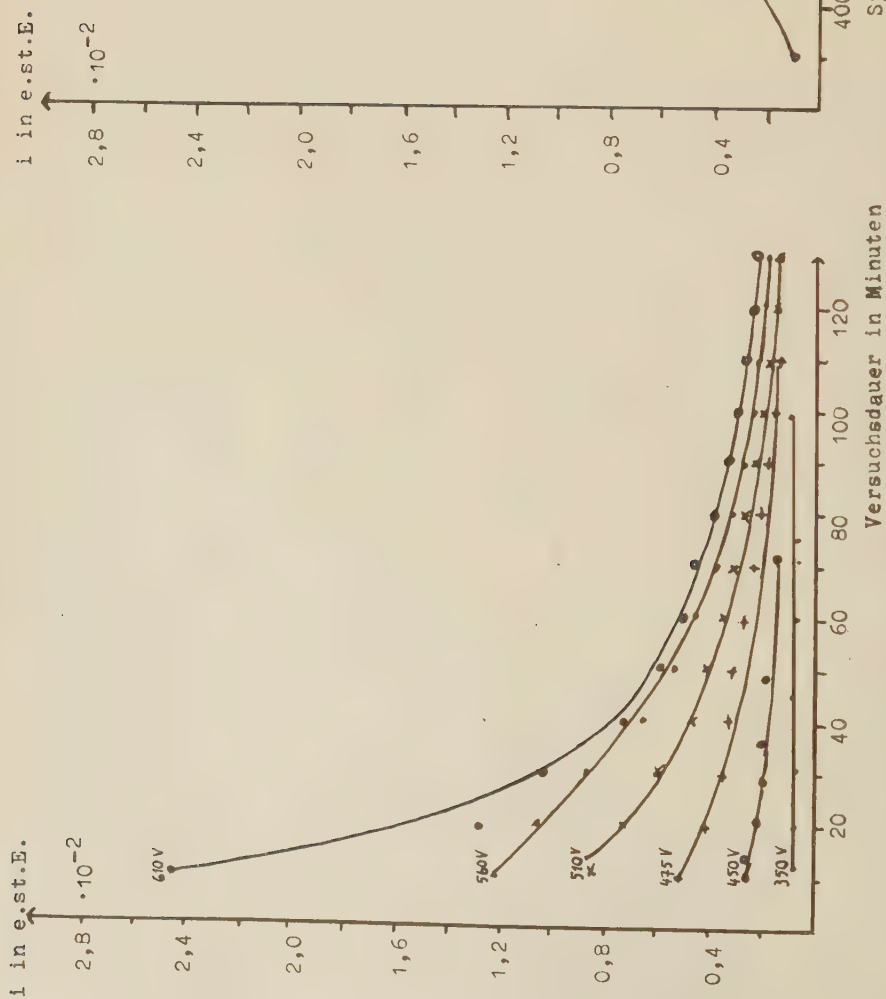


Abb.: 7. Ionisationsstrom i für die neg. Ladungsträger bei verschiedenen Spannungen.

Abb.: 8. Abhängigkeit d. Ionisationsstromes von der Feldstärke.

2. Nachweis der positiven Ladungsträger und Versuch zur Bestimmung des Sättigungsstromes.

a) Ausführung der Messungen.

Die Ausführung der Messungen erfolgt genau so, wie bereits auf Seite 32 für die negativen Ionen beschrieben. An die Ionisationskammer wird eine negative Spannung angelegt.

b) Ergebnisse der Messungen.

Bei verschieden hohen Spannungen, 325, 400, 445, 500, 570, 610 und 620 Volt werden je 5 bis 6 Meßreihen über die Grösse des Ionisationsstromes i bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 (Seite 42 bis 45) eingetragen.

Die Tabelle ist eingeteilt nach der jeweils angelegten Spannung. Jede einzelne Spannung ist wieder für sich unterteilt in Meßreihen von 1 bis 6. Spalte 1 gibt die Versuchsdauer in Minuten und Spalte 2 die Grösse des Ionisationsstromes i in e.st.E. an.

Die Auswertung der einzelnen Zeit-Ionisationsstromkurven erfolgt in der schon auf Seite 34 angegebenen Weise. Für jede einzelne Spannung wird nun die Mittelwertskurve in einem Achsensystem aufgetragen. (Abb.: 9, Seite 47). Die zugehörigen Mittelwerte sind in Tabelle 5 (Seite 45 und 46) enthalten. In Abb.: 9 gibt die Abszisse die Versuchsdauer in Minuten, die Ordinate die Grösse des Ionisationsstromes i in e.st.E. an.

Wie aus Abb.: 9, Seite 39, ersichtlich ist, wird für jede der angelegten Spannungen eine bis zu einem Maximum ansteigende und hierauf wieder zum Normalwert abfallende Kurve erhalten. Der abfallende Ast der Kurve nähert sich langsam einem Grenzwert, dem Blindabfall.

Das Maximum der Leitfähigkeit liegt bei allen an die Ionisationskammer angelegten Spannungen zwischen 30 und 40 Minuten Versuchsdauer. Der Ionisationsstrom i selbst ist bei höherer Spannung auch größer. Trägt man deshalb die Maxima der Leitfähigkeit in e.st.E. von jeder einzelnen Kurve aus Abb.: 9 in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (der herrschenden Feldstärke) in einem Koordinatensystem auf, so sieht man aus dieser Darstellung, daß bei ca. 800 Volt eine gewisse Sättigung zu erzielen wäre (Abb.: 10, Seite 47).

Um die evtl. auftretenden Meßfehler auszuschalten, die durch den Ladungsabfall bei niedrigerer Spannung als bei der Sättigungsspannung von ca. 800 Volt bedingt sind, müßte also in diesem Spannungsbereich gearbeitet werden. Dies ist aber aus rein technischen Gründen nicht möglich gewesen. Außerdem machten sich bei dieser Feldstärke Störungen bemerkbar. Bei manchen Kurven wird nämlich das Maximum außerordentlich hoch, was auf Stoßionisation zurückzuführen ist.

Tabelle 4

325 Volt

Meßreihe 1		Meßreihe 2		Meßreihe 3	
1	2	1	2	1	2
Vers.d. in Min.	Ion.str. in e.st.E.	Vers.d. in Min.	Ion.str. in e.st.E.	Vers.d. in Min.	Ion.str. in e.st.E.
0	-	0	-	0	-
18	$0,31 \cdot 10^{-2}$	15	$0,30 \cdot 10^{-2}$	16	$0,31 \cdot 10^{-2}$
30	0,43	22	0,39	33	0,44
44	0,36	37	0,41	50	0,34
71	0,22	61	0,25	68	0,22
96	0,11	82	0,17	82	0,18
120	0,06	115	0,07	97	0,12
---	----	130	0,05	111	0,10
---	----	---	----	129	0,02

Tabelle 4 (Fortsetzung)

325 Volt

Meßreihe 4		Meßreihe 5		Meßreihe 6	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
12	$0,24 \cdot 10^{-2}$	16	$0,29 \cdot 10^{-2}$	20	$0,32 \cdot 10^{-2}$
24	0,40	32	0,48	34	0,45
33	0,46	49	0,36	46	0,36
46	0,39	70	0,22	60	0,26
59	0,29	89	0,15	82	0,16
82	0,19	107	0,09	98	0,10
101	0,10	130	0,05	120	0,04
132	0,02	---	---	143	0,01

400 Volt

Meßreihe 1		Meßreihe 2		Meßreihe 3	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
15	$0,56 \cdot 10^{-2}$	11	$0,47 \cdot 10^{-2}$	18	$0,56 \cdot 10^{-2}$
22	0,60	21	0,62	40	0,75
33	0,74	34	0,70	56	0,57
46	0,68	48	0,67	77	0,40
60	0,48	65	0,43	99	0,33
82	0,32	89	0,36	126	0,25
101	0,30	107	0,28	143	0,20
122	0,20	123	0,21	---	---
135	0,20	---	---	---	---

445 Volt

Meßreihe 4 (400 V)		Meßreihe 1		Meßreihe 2	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
9	$0,42 \cdot 10^{-2}$	12	$0,65 \cdot 10^{-2}$	15	$0,66 \cdot 10^{-2}$
20	0,60	26	0,75	32	0,80
31	0,74	37	0,84	41	0,84
43	0,71	50	0,71	56	0,71
57	0,56	63	0,59	72	0,52
72	0,41	70	0,55	92	0,39
95	0,29	86	0,40	115	0,29
116	0,21	99	0,35	131	0,26
134	0,20	121	0,30	149	0,24

Tabelle 4 (Fortsetzung)

445 Volt

Meßreihe 3		Meßreihe 4		Meßreihe 5	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
10	$0,61 \cdot 10^{-2}$	12	$0,60 \cdot 10^{-2}$	14	$0,61 \cdot 10^{-2}$
18	0,69	25	0,79	31	0,80
26	0,70	40	0,80	45	0,79
34	0,89	63	0,61	62	0,65
41	0,81	83	0,42	87	0,40
57	0,67	97	0,32	98	0,31
66	0,63	109	0,29	111	0,31
75	0,47	126	0,28	124	0,29
84	0,42	143	0,26	142	0,26
94	0,35	---	---	163	0,25
105	0,32	---	---	---	---
115	0,30	---	---	---	---
135	0,27	---	---	---	---

500 Volt

Meßreihe 1		Meßreihe 2		Meßreihe 3	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
10	$0,72 \cdot 10^{-2}$	12	$0,75 \cdot 10^{-2}$	15	$0,70 \cdot 10^{-2}$
23	0,85	25	0,88	23	0,80
36	0,93	37	0,98	35	0,90
51	0,85	51	0,78	48	0,84
70	0,62	66	0,70	60	0,72
95	0,48	81	0,58	75	0,61
126	0,37	98	0,41	91	0,45
---	---	113	0,39	109	0,41
---	---	128	0,37	126	0,39
---	---	145	0,36	149	0,30

Meßreihe 4		Meßreihe 5		Meßreihe 1 (570 V)	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
15	$0,80 \cdot 10^{-2}$	17	$0,78 \cdot 10^{-2}$	5	$0,77 \cdot 10^{-2}$
33	0,91	29	0,91	15	0,91
48	0,83	43	0,90	26	1,00
69	0,61	60	0,73	37	1,14
89	0,49	82	0,54	48	1,00
110	0,39	110	0,39	67	0,82
132	0,37	---	---	79	0,66
155	0,29	---	---	92	0,59
---	---	---	---	115	0,49
---	---	---	---	125	0,33

Tabelle 4 (Fortsetzung)

570 Volt

Meßreihe 2		Meßreihe 3		Meßreihe 4	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
4	$0,78 \cdot 10^{-2}$	5	$0,77 \cdot 10^{-2}$	11	$0,80 \cdot 10^{-2}$
10	0,84	18	0,90	24	0,99
21	0,99	30	1,03	36	1,17
31	1,02	36	0,95	49	0,92
42	1,04	49	0,86	62	0,81
54	0,90	62	0,73	77	0,67
73	0,77	77	0,67	91	0,58
86	0,65	91	0,51	106	0,47
108	0,50	106	0,43	123	0,39
122	0,43	123	0,34	---	----

610 Volt

Meßreihe 1		Meßreihe 2		Meßreihe 3	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
11	$0,90 \cdot 10^{-2}$	9	$0,87 \cdot 10^{-2}$	12	$0,90 \cdot 10^{-2}$
22	1,05	17	0,99	23	1,08
33	1,14	28	1,08	37	1,10
45	1,05	38	1,07	51	1,00
55	0,96	49	1,05	69	0,81
67	0,84	61	0,96	89	0,61
82	0,63	80	0,84	107	0,52
103	0,55	95	0,62	128	0,42
118	0,45	111	0,48	149	0,40
143	0,39	136	0,44	---	----

Meßreihe 4		Meßreihe 5		Meßreihe 1 (620 V)	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
13	$0,88 \cdot 10^{-2}$	8	$0,81 \cdot 10^{-2}$	12	$0,93 \cdot 10^{-2}$
26	1,08	17	0,93	23	1,08
39	1,09	32	1,13	33	1,12
54	0,89	45	1,13	42	1,06
71	0,78	59	0,90	51	1,00
89	0,63	79	0,72	67	0,88
103	0,59	102	0,59	83	0,76
124	0,47	125	0,46	96	0,59
139	0,39	148	0,41	116	0,50
---	----	170	0,39	135	0,48

Tabelle 4 (Fortsetzung)

620 Volt

Meßreihe 2		Meßreihe 3		Meßreihe 4	
1	2	1	2	1	2
0	-	0	-	0	-
6	$0,87 \cdot 10^{-2}$	10	$0,86 \cdot 10^{-2}$	9	$0,84 \cdot 10^{-2}$
18	1,04	21	1,05	19	1,07
28	1,15	35	1,13	28	1,10
37	1,36	48	1,06	38	1,20
46	1,10	63	0,90	50	1,00
61	0,91	84	0,71	62	0,91
72	0,83	101	0,61	75	0,81
89	0,69	117	0,52	95	0,60
102	0,56	141	0,43	111	0,53
137	0,40	---	---	133	0,48

Tabelle 5 (Mittelwerte aus Tabelle 4, graphisch ausgewertet)

325 Volt

400 Volt

445 Volt

325 Volt		400 Volt		445 Volt	
1	2	1	2	1	2
Vers.d. in Min.	Ion.str. in e.st.E.	Vers.d. in Min.	Ion.str. in e.st.E.	Vers.d. in Min.	Ion.str. in e.st.E.
10	-	10	$0,48 \cdot 10^{-2}$	10	$0,61 \cdot 10^{-2}$
20	$0,34 \cdot 10^{-2}$	20	0,59	20	0,705
30	0,42	30	0,69	30	0,79
35	0,44	35	0,71	35	0,81
40	0,40	40	0,70	40	0,80
50	0,34	50	0,62	50	0,725
60	0,27	60	0,50	60	0,64
70	0,22	70	0,43	70	0,55
80	0,19	80	0,37	80	0,47
90	0,14	90	0,335	90	0,38
100	0,105	100	0,30	100	0,33
110	0,08	110	0,28	110	0,31
120	0,06	120	0,23	120	0,29
130	0,035	130	0,21	130	0,275
140	0,015	140	0,21	140	0,26
---	---	---	---	150	0,255
---	---	---	---	160	0,25

Tabelle 5 (Fortsetzung)

500 Volt		570 Volt		610 Volt	
1	2	1	2	1	2
10	$0,72 \cdot 10^{-2}$	10	$0,81 \cdot 10^{-2}$	10	$0,86 \cdot 10^{-2}$
20	0,81	20	0,94	20	1,00
30	0,89	30	1,04	30	1,09
35	0,91	35	1,06	35	1,095
40	0,895	40	1,05	40	1,09
50	0,81	50	0,91	50	1,015
60	0,72	60	0,815	60	0,92
70	0,63	70	0,75	70	0,82
80	0,565	80	0,66	80	0,73
90	0,49	90	0,585	90	0,65
100	0,435	100	0,525	100	0,57
110	0,40	110	0,46	110	0,51
120	0,38	120	0,405	120	0,49
130	0,37	---	---	130	0,445
140	0,35	---	---	140	0,405
150	0,305	---	---	150	0,405
---	---	---	---	160	0,40
---	---	---	---	170	0,39

620 Volt

1	2
10	$0,88 \cdot 10^{-2}$
20	1,05
30	1,105
35	1,12
40	1,095
50	1,025
60	0,93
70	0,845
80	0,745
90	0,66
100	0,59
110	0,535
120	0,50
130	0,47
140	0,435

i in e.st.E.

$\cdot 10^{-2}$

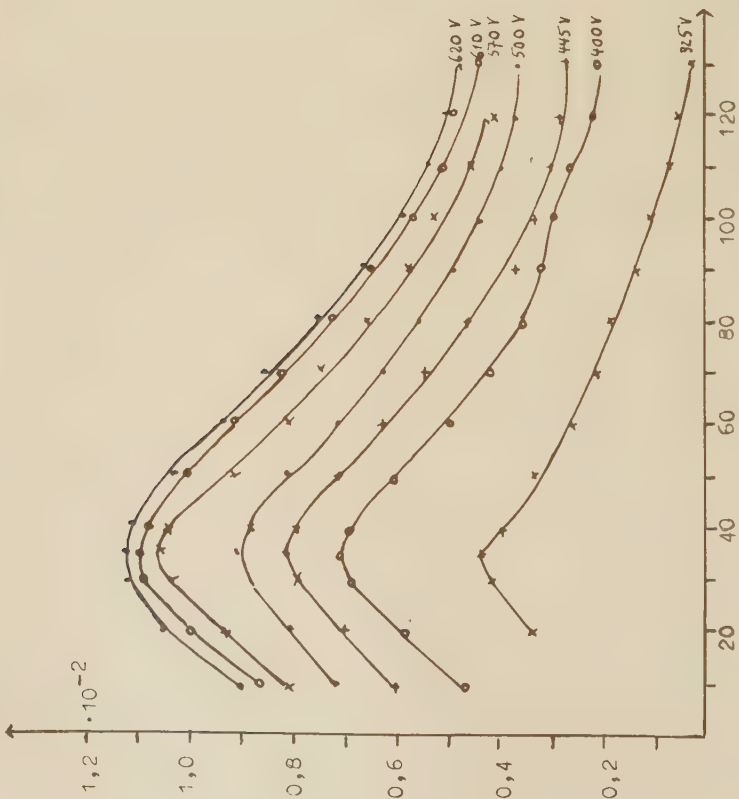


Abb.: 9. Ionisationsstrom i für die pos. Ladungsträger bei verschiedenen Spannungen.

i in e.st.E.

$\cdot 10^{-2}$

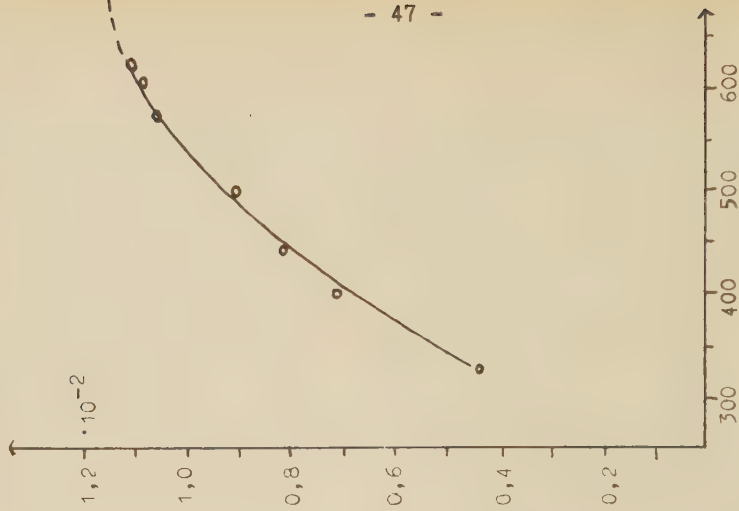


Abb.: 10. Abhängigkeit d. Ionisationsstromes von der Feldstärke.

3. Messungen zur Feststellung der Ionenausbeute.

aa) Für die positiven Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Zur Bestimmung der Ionenausbeute wird zu der schon auf Seite 32 beschriebenen Versuchsdurchführung noch das Anwachsen des Gewichtes des Korrosionsproduktes zeitmäßig verfolgt. Nach der Aktivierung des Aluminiumbleches und Verschließen der Kammer wird sofort auf dem Bildschirm Bs (Abb.: 5, Seite 23) das Gewicht abgelesen und als Ausgangswert genommen. Die Ablesung des Gewichtes wird immer gleichzeitig mit der Bestimmung des Ionisationsstromes vorgenommen und wird genau so wie bei der Bestimmung des Ionisationsstromes solange fortgesetzt bis die Reaktion zu Ende gelaufen ist. Bei allen Versuchen ist darauf zu achten, daß die Versuchsbedingungen genau dieselben sind und bleiben, da sonst sehr starke Abweichungen zu verzeichnen sind und die Werte nicht mehr reproduzierbar sind.

b) Ergebnisse der Messungen.

Die Meßergebnisse für die Zunahme des Gewichtes sind in Tabelle 6 (Seite 50) aufgeführt für eine Spannung von 610 Volt.

In Spalte 1 ist die Versuchsdauer in Minuten, in Spalte 2 die Größe des Ionisationsstromes i in e.st.E., in Spalte 3 die Anzahl der geladenen Teilchen zu jedem Meßpunkt und in Spalte 4 das Anwachsen des Gewichtes der Aluminiumfolie in mg eingetragen. Die Werte für die Anzahl der

Teilchen werden aus der Gleichung:

$$N \cdot e = i$$

(Gleichung 5)

erhalten - vgl. Tausz und Görlacher (29) -. N bedeutet die Anzahl der Ionen, $e = 4,804 \cdot 10^{-10}$ e.st.E. und i ist die Größe des Ionisationsstromes in e.st.E. (s. Gleichung 4, Seite 33).

Wie aus Abb.: 11 (Seite 51) hervorgeht, nimmt das Gewicht der Aluminiumfolie laufend zu und nähert sich einem Grenzwert. Es ergibt sich, daß bei möglichst gleichmäßig durchgeführter Aktivierung der Aluminiumfolien das Gewicht des Korrosionsproduktes immer wieder demselben Grenzwert zustrebt. Der Ablesefehler beträgt ca. 5 %. der erhaltene Wert der Gewichtszunahme liegt bei ca. 60 mg. Dies gilt für alle an die Ionisationskammer angelegten Spannungen.

Zur Ermittlung der Ionenausbeute verfährt man so:
Jede Zeit-Ionisationsstromkurve wird für die jeweils angelegte Spannung allein für sich auf Millimeterpapier aufgetragen, wobei die Werte aus Tabelle 3 (Seite 38) verwendet werden. Die von den Kurven umschlossene Fläche wird vom Zeitpunkt für 10 Minuten Versuchsdauer bis zu 120 Minuten Versuchsdauer ausgeschnitten und auf einer Analysenwaage gewogen. Gleichzeitig wird festgestellt, wieviel 50 cm^2 von demselben Millimeterpapier wiegen und welcher Anzahl von Ladungsträgern dies entspricht. Auf diese Weise wird für jede der umschlossenen Flächen die Anzahl der Ionen durch Auswägen bestimmt. Bei der Gewichtszunahme wird ebenfalls der Wert bei 10 Minuten Versuchsdauer als Ausgangswert genommen. Das Verhältnis aus Anzahl der Ionen zur Zunahme des Gewichtes ergibt dann die Ionenausbeute, d.h. das Verhältnis auf wieviel Elementarumsetzungen eine Elementarladung trifft. Die Berechnung der Ionenausbeute ist auf Seite 52 und 53 für ein Beispiel durchgerechnet.

Tabelle 6

610 Volt

Meßreihe 1

1	2	3	4
Versuchsd. in Minuten	Ionisationsstr. in e.st.E.	Anzahl d. Teilchen	Gewichtszu- nahme in mg
0	-	-	40,7
11	$0,90 \cdot 10^{-2}$	$1,87 \cdot 10^7$	56,5
22	1,05	2,18	75,1
33	1,14	2,37	86,7
45	1,05	2,18	96,9
55	0,96	2,01	101,0
67	0,84	1,75	106,2
82	0,63	1,31	111,5
103	0,55	1,14	115,4
118	0,45	0,93	115,9
143	0,39	0,81	116,0

Meßreihe 2

0	-	-	39,8
9	$0,87 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^7$	57,4
17	0,99	2,06	70,4
28	1,08	2,25	82,0
38	1,07	2,23	91,1
49	1,05	2,19	98,4
61	0,96	2,00	105,7
80	0,84	1,75	111,5
95	0,62	1,29	113,0
111	0,48	0,99	115,9
136	0,44	0,91	116,3

Meßreihe 3

0	-	-	36,8
12	$0,90 \cdot 10^{-2}$	$1,87 \cdot 10^7$	60,6
23	1,08	2,25	75,1
37	1,10	2,29	92,1
51	1,00	2,08	99,8
69	0,81	1,69	106,0
89	0,61	1,27	113,3
107	0,52	1,08	115,5
128	0,42	0,87	115,8
149	0,40	0,83	116,5

Meßreihe 4

0	-	-	41,0
13	$0,88 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^7$	62,5
26	1,08	2,25	81,3
39	1,09	2,27	91,1
54	0,89	1,85	101,0
71	0,78	1,62	105,9
89	0,63	1,31	109,8
103	0,59	1,22	111,0
124	0,47	0,98	114,9
139	0,39	0,81	116,8

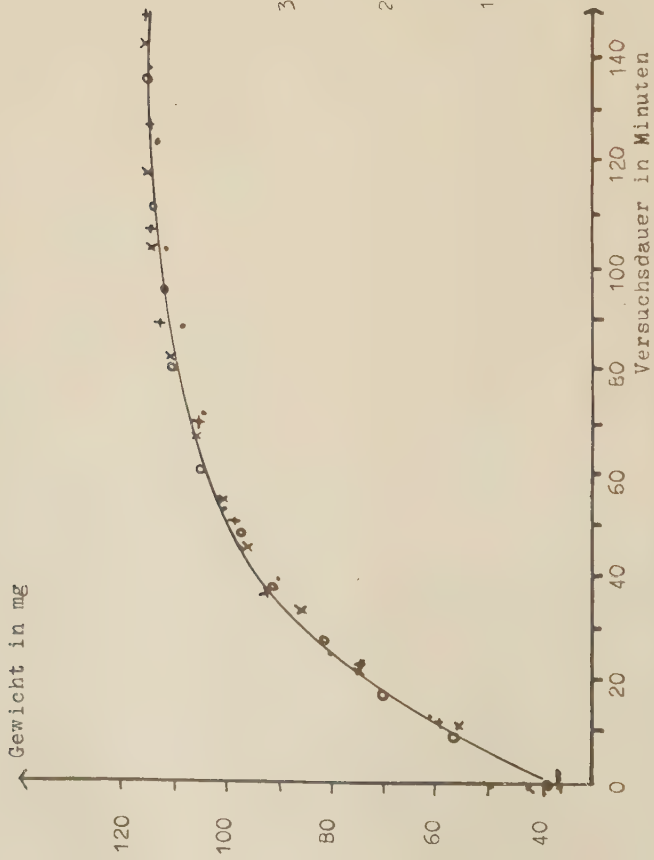


Abb.: 11. Anwachsen des Gewichtes der Al-Folie bei der Korrosion.

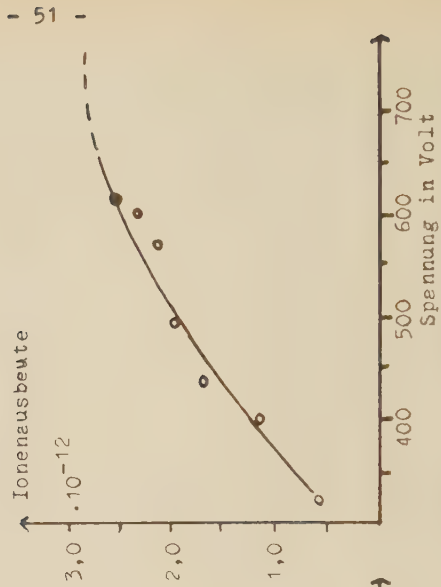


Abb.: 12. Ionenausbeute bei den pos. Ladungsträgern in Abhängigkeit von der Feldstärke.

4. Berechnung der Ionenausbeute.

Die Durchrechnung erfolgt nur für ein Beispiel bei 610 Volt angelegter Spannung.

Der Mittelwert der Gewichtszunahme des Korrosionsproduktes liegt bei 60,01 mg Al_2O_3 (s. Tabelle 6, Seite 50), wenn als Anfang 10 Minuten und als Ende 120 Minuten Versuchsdauer angenommen werden. Es wird ferner angenommen, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen (getrockneter Sauerstoff etc.) nur Al_2O_3 gebildet wird.

60,01 mg Al_2O_3 entsprechen 31,78 mg Al.

$$26,98 \text{ mg Al} = 6,022 \cdot 10^{20} \text{ Atome}$$

$$31,78 \text{ mg Al} = 7,097 \cdot 10^{20} \text{ Atome}$$

Ein Flächenstück von 10 cm^2 Millimeterpapier wiegt 896,7 mg. Dies entspricht auf den angewandten Maßstab übertragen einer Anzahl von

$$N = \frac{0,5 \cdot 10^{-2} \text{ e.st.E.} \cdot 100}{4,804 \cdot 10^{-10} \text{ e.st.E.}} = 1,04 \cdot 10^9 \text{ Ionen} \quad (\text{Gleichung 6})$$

Bei 610 Volt angelegter Spannung wiegt das aus Millimeterpapier ausgeschnittene Flächenstück 1 430,1 mg. Man erhält also:

$$\begin{aligned} 896,7 \text{ mg} &\text{ entsprechen } 1,04 \cdot 10^9 \text{ Ionen} \\ 1\,430,1 \text{ mg} &\text{ entsprechen } x \text{ Ionen} \quad \text{oder:} \\ x &= \frac{1\,430,1 \cdot 1,04 \cdot 10^9}{896,7} = 1,66 \cdot 10^9 \text{ Ionen} \quad (\text{Gleichung 7}) \end{aligned}$$

Bei einer Spannung von 610 Volt werden demnach $1,66 \cdot 10^9$ Ionen während einer Versuchsdauer von 110 Minuten zur Entladung gebracht.

Die Ionenausbeute wird dann erhalten, indem die Anzahl der Ladungsträger mit der Anzahl der umgesetzten Aluminiumatome für die gleiche Versuchsdauer von 110 Minuten dividiert wird:

$$\text{Ionenausbeute} = \frac{1,660 \cdot 10^9}{7,097 \cdot 10^{20}} = 2,34 \cdot 10^{-12} \quad (\text{Gleichung 8})$$

Diese Zahl bedeutet, daß $2,34 \cdot 10^{12}$ Elementarumsetzungen nötig sind, um ein Ion zu erzeugen. Die Zahl selbst stellt eine Verhältniszahl dar und ist deshalb dimensionslos.

In Tabelle 7 (s. unten) sind die errechneten Werte für die Ionenausbeute bei verschiedenen Spannungen aufgeführt. Spalte 1 gibt die Spannung in Volt an, in Spalte 2 ist das Gewicht des Flächenstückes für die angelegte Spannung eingetragen, in Spalte 3 die Anzahl der Ionen der gesamten ausgeschnittenen Fläche und in Spalte 4 die zugehörigen Werte der Ionenausbeute. Diese Werte sind in Abb.: 12 (Seite 51) graphisch aufgetragen. Als Abszisse dient die Spannung in Volt, als Ordinate die Ionenausbeute. Aus dieser Darstellung ist zu ersehen, daß bei ca. 600 bis 800 Volt die Ionenausbeute ähnlich wie der Sättigungsstrom (Seite 47) bei den positiven Ladungen nicht mehr wesentlich erhöht werden kann.

Tabelle 7

1	2	3	4
Spannung in Volt	Gew. d. Fläche	Anzahl d. Ionen	Ionenaus- beute
325	419,2	$0,48 \cdot 10^9$	$0,67 \cdot 10^{-12}$
400	805,4	0,93	1,31
445	1 049,0	1,21	1,70
500	1 221,9	1,41	1,99
570	1 304,3	1,51	2,13
610	1 430,1	1,66	2,34
620	1 614,7	1,87	2,63

bb) Für die negativen Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Die Messungen werden nach der auf den Seiten 22 und 48 beschriebenen Methode, also mit Gewichtsablesung durchgeführt. An die Ionisationskammer wird eine positive Spannung angelegt. Im übrigen gelten dieselben Bedingungen, die bereits auf Seite 48 für die positiven Ladungsträger näher erläutert wurden.

b) Ergebnisse der Messungen.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt in der schon oben (Seiten 48 bis 52) angegebene Weise. Die erhaltenen Werte der Ionenausbeute bei den verschiedenen angelegten Spannungen sind in der Tabelle 8 (Seite 54) zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Werte für die Spannung in Volt. In Spalte 2 ist das Gewicht des ausgeschnittenen Flächenstückes in mg eingetragen, in Spalte 3 die Anzahl der Teilchen der gesamten Fläche und in Spalte 4 ist die zugehörigen Werte der Ionenausbeute angegeben.

Diese Werte werden in einem Koordinatensystem aufgetragen, dessen Ordinate die Ionenausbeute und die Abszisse die an die Ionisationskammer angelegte Spannung in Volt bedeuten. Werden die einzelnen Meßpunkte miteinander verbunden, so wird eine steil ansteigende Gerade erhalten, (Abb.: 13, Seite 55).

Dies bedeutet, daß bei den negativen Ladungsträgern die Ionenausbeute mit Erhöhung der Feldstärke auch linear ansteigt. Ob jedoch eine willkürliche Erhöhung der Span-

nung auch eine entsprechend hohe Ionenausbeute ergibt, müßte noch experimentell untersucht werden.

Tabelle 8

1	2	3	4
Spannung in Volt	Gew. d. Fläche	Anzahl d. Ionen	Ionenaus- beute
450	335,6	$3,89 \cdot 10^8$	$0,54 \cdot 10^{-12}$
475	494,3	5,73	0,81
510	724,8	8,41	1,18
560	981,4	11,30	1,59
610	1 271,3	14,70	2,07

Ionenausbeute

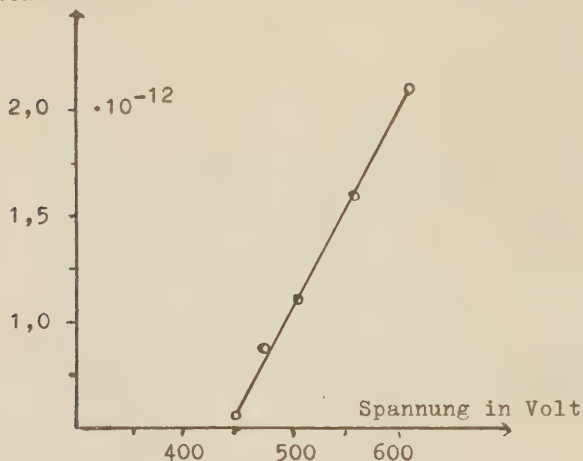


Abb.: 13.

Ionenausbeute bei den neg. Ladungsträgern in Abhängigkeit von der Spannung in der Ionisationskammer.

Zusammenfassend kann also über die Ionisation bei der Korrosion von amalgamiertem Aluminium folgendes gesagt werden: Das Auftreten von positiven und negativen Elektrizitätsträgern kann einwandfrei nachgewiesen werden. Bei den Versuchen einen Sättigungsstrom zu erhalten, ergibt es sich, daß dieser wohl für die positiven Ladungsträger zu erhalten wäre, für die negativen hingegen nicht. Bei der Bestimmung der Ionenausbeute werden Werte von 10^{-13} bis 10^{-12} erhalten. Dies bedeutet, daß ca. 10^{12} bis 10^{13} Elementarumsetzungen nötig sind, um eine Elementarladung zu erhalten.

B. Messungen bei der Oxydation von weißem Phosphor.

Die Oxydation von weißem Phosphor ist, wie schon in der Einleitung (Seite 6 bis 10) erwähnt, von einer starken Ionisation der Luft begleitet. Neue Anhaltspunkte über die noch immer nicht vollkommen geklärte Natur der Ionisation der Luft bei der Oxydation von weißem Phosphor sollen gewonnen werden. In der vorliegenden Arbeit ist deshalb die Aufgabe gestellt, die Messungen von Tausz und Görlacher (29) teilweise zu wiederholen und zwar unter Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte: Feststellung des Sättigungsstromes bei den gegebenen Versuchsbedingungen, Abhängigkeit der auftretenden Ionisation von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft, das Verhalten beim Überleiten von reinem getrocknetem Sauerstoff, die von Tausz und Görlacher nicht durchgeführte Trennung in Groß- und Kleinionen und eine Abschätzung der Ionenausbeute.

I) Feststellung des Sättigungsstromes.

1. Positive Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Zur Anwendung kommt die auf den Seiten 14 bis 18 beschriebene Versuchseinrichtung. Als Elektrometerschaltung dient die auf Seite 24. beschriebene Saitenschaltung. An den Spannungszylinder B des Zylinderkondensators (Abb.: 1, Seite 14) wird eine positive Spannung angelegt. Der Ventilator wird auf eine Druckwirkung von $380 \text{ cm}^3/\text{sec}$ gebracht und gewöhnliche, getrocknete Zimmerluft übergeleitet.

Farbloser Phosphor wird im allgemeinen unter Wasser aufgehoben. Es ist deshalb erforderlich, ihn davon zu befreien. Am besten wird das so durchgeführt, daß der Phosphor, der in Stangenform von 50 mm Länge und 3 mm Stärke vorliegt, unter konzentrierter Schwefelsäure in einem Porzellanschiffchen geschmolzen wird. Nach dem Schmelzen läßt man den Phosphor erkalten und dekantiert die Schwefelsäure vorsichtig ab und trocknet mit Fließpapier die letzten Reste der Schwefelsäure. Der in dem Porzellanschiffchen erkaltete Phosphor wird dann sehr schnell in den Reaktionsraum eingebracht, da sonst die Gefahr der Selbstentzündung besteht. Hierauf wird Luft darübergeleitet, wie dies schon oben (Seite 30 und 31) näher beschrieben worden ist.

b) Ergebnisse der Messungen.

Beim Anlegen einer gewissen Spannung, z.B. 360 Volt, zeigt es sich, daß eine bestimmte Zeit vergeht, bis der Elektrometerfaden einen bestimmten Ausschlag erreicht hat. In mehreren hintereinander durchgeführten Versuchen wurde festgestellt, daß diese Zeit bei den einzelnen Versuchen, annähernd gleich lang ist. Die Einwirkungszeit der Luft (die Reaktionsdauer) hat also keinen Einfluß auf das Ergebnis der Messungen. Dieser Versuch wird bei allen Spannungen, die in Tabelle 9 (Seite 59) aufgeführt sind, durchgeführt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 9 (Seite 59) zusammengestellt. Spalte 1 gibt die angelegte Spannung in Volt und Spalte 2 die Anzahl der Ionen pro cm^3 . Die aus dieser Tabelle errechneten Mittelwerte sind gesondert in Tabelle 10 (Seite 59) aufgeführt. Die Spalteneinteilung von Tabelle 10 ist dieselbe wie für Tabelle 9.

Trägt man die aus Tabelle 10 erhaltenen Mittelwerte graphisch auf, als Ordinate die Anzahl der Teilchen und als Abszisse die angelegte Spannung in Volt, so wird die aus Abb.: 14 (Seite 58) ersichtliche Kurve erhalten. Es zeigt

sich, daß für die positiven Ladungsträger bei einer Anzahl von $N_+ = 1,35 \cdot 10^7$ eine Sättigung zu erreichen ist. Die angelegte Spannung für diesen Wert beträgt 360 Volt. Deshalb werden alle weiteren Versuche mit weißem Phosphor bei dieser Spannung durchgeführt.

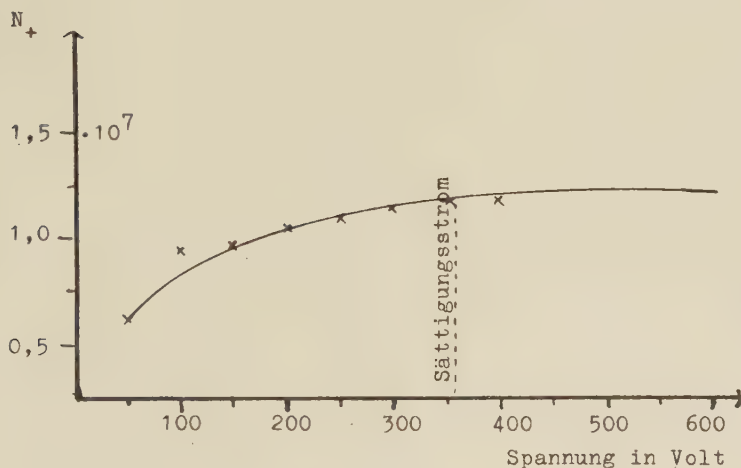


Abb.: 14. Sättigungsstrom für die positiven Ionen.

Tabelle 9

1	2	1	2
Spannung in Volt	Anzahl d. Ionen	Spannung in Volt	Anzahl d. Ionen
50	$0,64 \cdot 10^7$	300	$1,20 \cdot 10^7$
50	0,69	300	1,35
50	0,74	300	1,40
50	0,63	300	1,23
50	0,65	300	1,25
100	$0,95 \cdot 10^7$	360	$1,35 \cdot 10^7$
100	0,90	360	1,29
100	0,89	360	1,30
100	0,89	360	1,28
100	0,92	360	1,33
150	$0,99 \cdot 10^7$	400	$1,33 \cdot 10^7$
150	0,97	400	1,31
150	1,00	400	1,29
150	0,93	400	1,34
150	0,97	400	1,29
200	$1,15 \cdot 10^7$	600	$1,36 \cdot 10^7$
200	1,19	600	1,33
200	1,21	600	1,36
200	1,14	600	1,31
200	1,17	600	1,32
250	$1,24 \cdot 10^7$	Abhängigkeit der Anzahl der Ionen von der am Spannungs- zylinder angelegten Spannung (Sättigungsstrom für die po- sitiven Ionen).	
250	1,28		
250	1,22		
250	1,24		
250	1,25		

Tabelle 10 (Mittelwerte aus Tabelle 9).

1	2
Spannung in Volt	Anzahl d. Ionen
50	$0,67 \cdot 10^7$
100	0,91
150	0,972
200	1,172
250	1,246
300	1,288
360	1,310
400	1,312
600	1,336

2. Negative Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Zur Ausführung der Messungen ist nur zu sagen, daß an Stelle einer positiven Spannung am Spannungszylinder B eine negative Spannung angelegt wird. Im Übrigen wird genau so verfahren wie bereits für die positiven Ladungsträger näher ausgeführt (Seite 56 und 57).

b) Ergebnisse der Messungen.

Es werden hier ähnliche Meßergebnisse erhalten wie für die positiven Ladungsträger. In Tabelle 11 sind die Versuchsergebnisse eingetragen. Spalte 1 bedeutet wieder die angelegte Spannung in Volt und Spalte 2 die dabei erzielte Anzahl der Teilchen pro cm^3 . Die daraus errechneten Mittelwerte sind in Tabelle 12 (Seite 61) gesondert angeführt. Werden nun diese in Tabelle 12 enthaltenen Mittelwerte in einem Achsensystem aufgetragen, dessen Abszisse die angelegte Spannung in Volt und die Ordinate die Anzahl der Teilchen pro cm^3 bedeuten, so ist aus der erhaltenen Kurve (Abb.: 15, Seite 62) zu ersehen, daß für die negativ geladenen Ionen ebenfalls eine Sättigung bei den gegebenen Versuchsbedingungen zu erreichen ist. Diese liegt bei 360 Volt angelegter Spannung und einer Teilchenzahl von $1,062 \cdot 10^7$.

Tabelle 11

1	2	1	2
Spannung in Volt	Anzahl d. Ionen	Spannung in Volt	Anzahl d. Ionen
50	$0,51 \cdot 10^7$	300	$1,07 \cdot 10^7$
50	0,55	300	1,01
50	0,49	300	1,05
50	0,52	300	1,04
50	0,50	300	1,00

Tabelle 11 (Fortsetzung)

1	2	1	2
Spannung in Volt	Anzahl d. Ionen	Spannung in Volt	Anzahl d. Ionen
100	$0,68 \cdot 10^7$	360	$1,06 \cdot 10^7$
100	0,73	360	1,10
100	0,71	360	1,07
100	0,74	360	1,05
100	0,70	360	1,03
150	$0,85 \cdot 10^7$	400	$1,09 \cdot 10^7$
150	0,90	400	1,06
150	0,84	400	1,07
150	0,87	400	1,06
150	0,86	400	1,09
200	$0,98 \cdot 10^7$	500	$1,08 \cdot 10^7$
200	0,95	500	1,07
200	0,97	500	1,06
200	0,95	500	1,12
200	0,96	500	1,09
250	$1,03 \cdot 10^7$	Abhängigkeit der Anzahl der Ionen von der am Spannungszylinder angelegten Spannung (Sättigungsstrom für die negativen Ionen).	
250	1,01		
250	0,98		
250	0,99		
250	0,99		

Tabelle 12 (Mittelwerte aus Tabelle 11).

1	2
Spannung in Volt	Anzahl d. Ionen
50	$0,514 \cdot 10^7$
100	0,712
150	0,840
200	0,962
250	1,000
300	1,034
360	1,062
400	1,074
500	1,084

Die Blindaufladung beträgt:

$1,86 \cdot 10^4$ Ionen pro cm^3 im Durchschnitt.

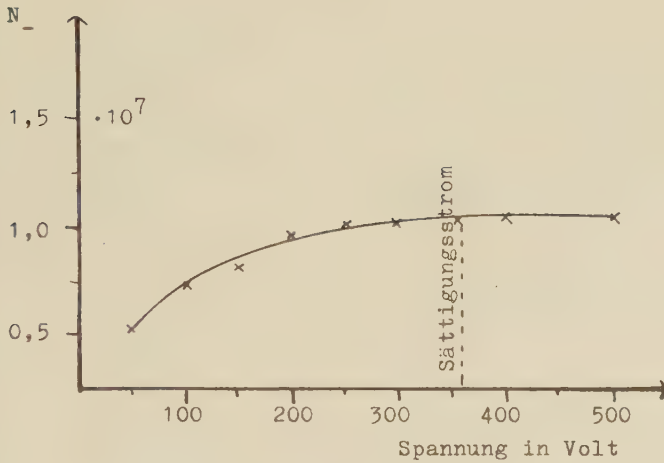


Abb.: 15. Sättigungsstrom für die negativen Ladungsträger.

Ein Vergleich von Abb.: 14 (Seite 58) und Abb.: 15 zeigt, daß bei den negativen Ionen nicht ganz so hohe Werte für die Anzahl der geladenen Teilchen erhalten werden. Diese Abweichung beträgt ca. 20 %, was etwa dem Fehler der Apparatur und Meßeinrichtung entsprechen dürfte.

- - - - -

II) Abhängigkeit der Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft.

Um den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf den Ionisationsstrom zu bestimmen, wurden die folgenden Versuche durchgeführt. Diese Messungen waren notwendig, um auch wirklich einen Sättigungsstrom zu erzielen.

1. Positive Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Die Messungen werden nach der schon oben geschilderten Methode durchgeführt (Seite 56 und 57). Für die Bestimmung bei den positiven Ladungsträgern wird an den Spannungszylinder eine positive Spannung angelegt. Dann wird die Drosselklappe am Ventilator geeicht mit einem Strömungsmesser. Aus der Gradeinteilung an der Drosselklappe kann jeweils sofort die Menge der Luft, die durch den Zylinderkondensator mit Zusatzgerät pro Sekunde strömt, abgelesen werden (vgl. Seite 29).

b) Ergebnisse der Messungen.

Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 13 auf Seite 64 aufgeführt. Spalte 1 gibt die Werte für die Strömungsgeschwindigkeit in cm^3 pro Sekunde und Spalte 2 die Aufladegeschwindigkeit des Elektrometerfadens in Sekunden an. Die bei diesen Messungen erzielten Werte werden in einem Koordinatensystem aufgetragen. Als Abszisse dient die Strömungsgeschwindigkeit

in cm^3 pro Sekunde, als Ordinate die Aufladegeschwindigkeit des Elektrometerfadens in Sekunden.

Tabelle 13 (Mittelwerte)

1	2
Strömungs- geschw. in $\text{cm}^3/\text{sec.}$	Auflade- geschw. in Sekunden.
0	980,00
70	28,20
100	17,20
120	14,20
160	11,30
210	7,60
250	6,00
275	5,90
290	5,10
350	3,50
400	2,95
500	2,92

Aus der Darstellung in Abb.: 16 ist ersichtlich, daß durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit über $350 \text{ cm}^3/\text{sec}$ die Anzahl der Ionen nicht mehr wesentlich erhöht werden kann. Es tritt also auch hier bei den ge-

gebenen Versuchsbedingungen eine gewisse Sättigung ein.

Aufladung in sec

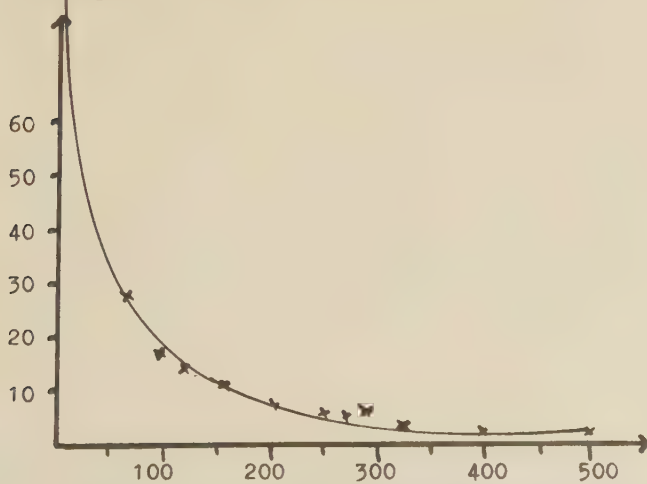


Abb.: 16. Abhängigkeit der Aufladegeschwindigkeit des Elektrometerfadens von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft.

2. Negative Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Die Messungen werden nach der oben (Seite 63) beschriebenen Methode durchgeführt, nur wird an den Spannungszyylinder des Zylinderkondensators eine negative Spannung angelegt.

b) Ergebnisse der Messungen.

In Tabelle 14 (Seite 66) sind die erhaltenen Meßergebnisse aufgeführt. Spalte 1 gibt die Werte für die Strömungsgeschwindigkeit in cm^3/sec an und Spalte 2 die Aufladegeschwindigkeit des Elektrometerfadens in Sekunden. Trägt man diese erzielten Versuchsergebnisse in einem Achsen-system auf, so wird die in Abb.: 17 (Seite 66) aufgezeichnete Kurve erhalten. Es zeigt sich auch hier, ähnlich wie bei den positiven Ionen, daß bei einer Strömungsgeschwindigkeit von mehr als $350 \text{ cm}^3/\text{sec}$ die Anzahl der geladenen Teilchen nicht mehr wesentlich erhöht werden kann.

Bei den Messungen mit weißem Phosphor müssen also immer folgende Bedingungen eingehalten werden, um alle geladenen Teilchen zu erfassen: Eine an den Spannungszyylinder angelegte Spannung von mindestens 360 Volt, entsprechend einer Feldstärke von ca. 900 Volt/cm. Außerdem darf die durchgeblasene Luftmenge den Wert von $350 \text{ cm}^3/\text{sec}$ nicht unterschreiten.

Tabelle 14 (Mittelwerte)

1	2
Strömungs- geschw. in $\text{cm}^3/\text{sec.}$	Auflade- geschw. in Sekunden.
0	1 020,00
40	61,10
95	20,00
140	15,20
200	11,20
250	7,50
330	5,20
400	4,90
500	4,79

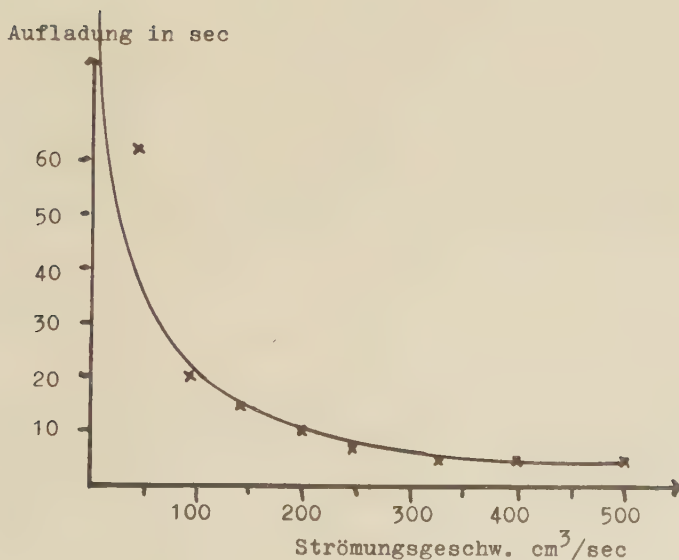


Abb.: 17. Abhängigkeit der Aufladegeschwindigkeit des Elektrometerfadens von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft (neg. Ladungsträger).

III) Versuche mit reinem, getrocknetem Sauerstoff.

1. Positive Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Verwendet man an Stelle von gewöhnlicher getrockneter Zimmerluft Sauerstoff aus einer Stahlbombe (Fa. Linde, gereinigter Sauerstoff, mindestens 99,9 %ig), der über Phosphorpentoxyd getrocknet wird, so wird die Ionisation der Luft sehr stark erniedrigt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wird eine Strömungsgeschwindigkeit von $500 \text{ cm}^3/\text{sec}$ gewählt, da zuerst angenommen wurde, daß die niedriger gewählte Strömungsgeschwindigkeit vielleicht die Ionisation unterbindet. Bei mehreren Versuchen zeigt es sich jedoch übereinstimmend mit den Arbeiten von Tausz und Görlacher (28) und anderen Autoren, daß die Leitfähigkeit in reinem Sauerstoff erheblich erniedrigt wird.

b) Ergebnisse der Messungen.

Die bei den gegebenen Versuchsbedingungen erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 15 (Seite 68) aufgeführt und zwar nur die Mittelwerte. Wird die Anzahl der Ionen in einem Koordinatensystem in Abhängigkeit von der Versuchsdauer in Minuten aufgetragen, so erhält man die in Abb.: 18 (Seite 68) dargestellte Kurve. Aus dieser ist zu ersehen, daß die Kurven einer Sättigung zustreben. Es zeigt sich ferner, daß die Leitfähigkeit zu Beginn der Versuchsreihe den tiefsten Wert besitzt und erst allmählich ansteigt und im Verlauf der Reaktion einem Grenzwert zustrebt.

Tabelle 15 (Mittelwerte)

1	2
Versuchs- dauer in Minuten	Anzahl d. Ionen pro cm ³ .
0	1,29 · 10 ⁴
5	1,57
10	1,80
15	2,31
20	2,46
30	2,77
40	3,02
50	3,09
60	3,22

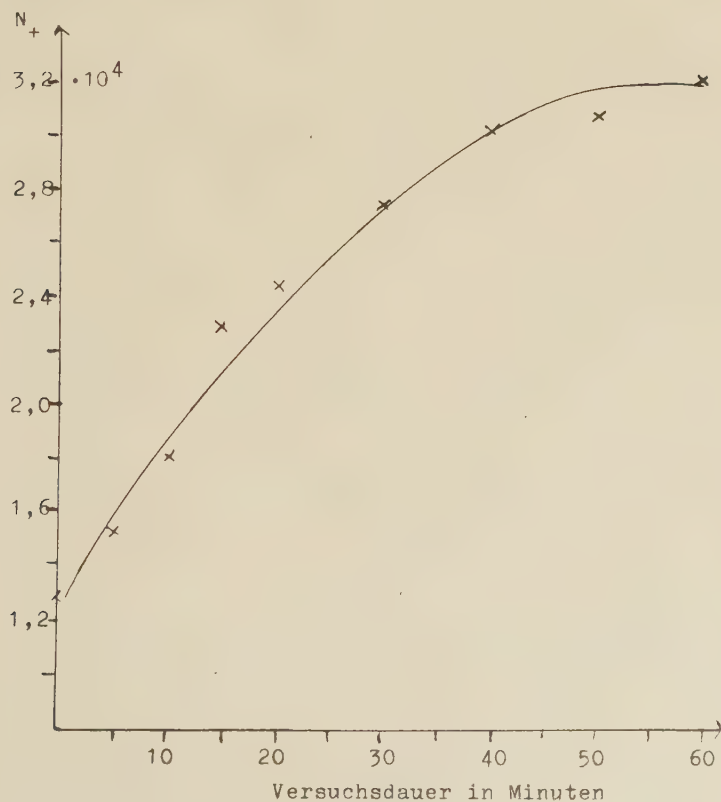


Abb.: 18. Abhängigkeit der Anzahl der Ionen von der Versuchsdauer in Minuten bei den Versuchen mit reinem getrockneten Sauerstoff (pos. Ionen).

2. Negative Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Diese Versuche werden genau so ausgeführt, wie bereits auf Seite 67 beschrieben. An den Spannungszylinder B des Zylinderkondensators (Abb.: 1, Seite 14) wird eine negative Spannung angelegt.

b) Ergebnisse der Messungen.

In Tabelle 16 (Seite 70) sind die erhaltenen Meßergebnisse eingetragen und zwar auch hier nur die Mittelwerte. Trägt man die durch die Versuche bestimmte Anzahl der Ionen in einem Achsensystem, dessen Abszisse die Versuchsdauer in Minuten und dessen Ordinate die Anzahl der Ladungsträger wiedergibt, so erhält man die in Abb.: 19 (Seite 70) gezeichneten Kurve. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, daß für die negativen Ionen beim Überleiten von Sauerstoff über Phosphor eine starke Erniedrigung der Anzahl der Ladungsträger gegenüber den in Abschnitt I, Seite 57 erhaltenen Werten eintritt. Aus der Kurve ist ferner ersichtlich, daß nach einem Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Versuchsdauer die Ionisation wieder einem Grenzwert zustrebt, genau so wie für die positiven Ladungen (Seite 68).

Dies dürfte als Beweis dienen, daß sowohl die positiven als auch die negativen Ionen denselben Ursprung besitzen.

Tabelle 16 (Mittelwerte)

1	2
Versuchs- dauer in Minuten	Anzahl d. Ionen pro cm ³ .
0	0,986 · 10 ⁴
5	1,380
10	1,610
20	2,010
30	2,420
40	2,450
50	2,510
60	2,620

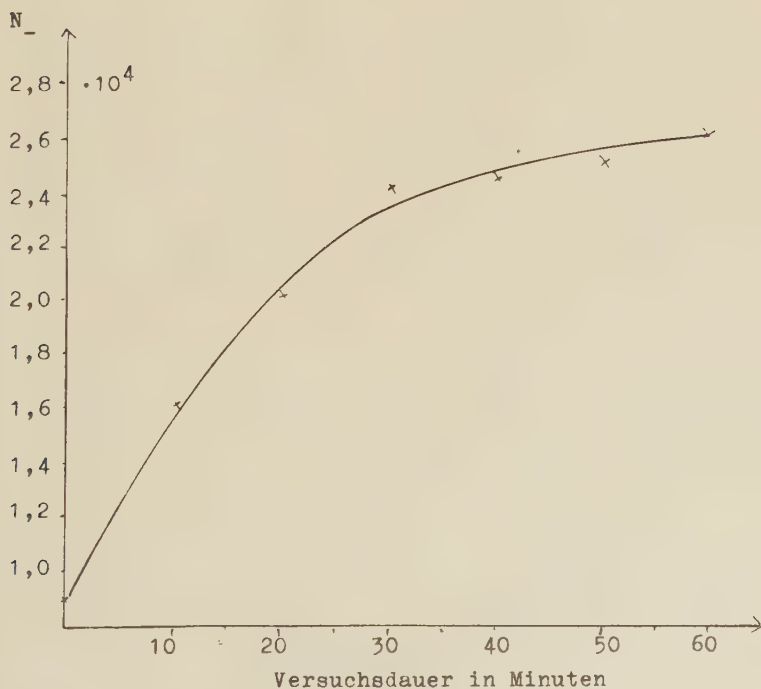


Abb.: 19. Abhängigkeit der Anzahl der Ionen von der Versuchsdauer in Minuten bei den Versuchen mit reinem getrockneten Sauerstoff (neg. Ionen).

IV) Trennung in Groß- und Kleinionen.

Um einen Überblick über die Größe der Ionen zu erhalten, soll für die bei der langsamen Oxydation von weißem Phosphor entstehenden Ladungsträger eine gewisse, wenn auch willkürliche Trennung in Groß- und Kleinionen vorgenommen werden. Dazu ist es notwendig, daß an den Spannungszyylinder B des Zylinderkondensators (Abb.: 1, Seite 14) die Spannung angelegt wird, die sich aus Gleichung 3 (s. unten) errechnet. In dieser Arbeit werden alle Ionen zu den Kleinionen gezählt, die eine größere Beweglichkeit als ca. $0,1 \text{ cm}^2/\text{sec}/\text{Volt}$ besitzen. Setzt man diesen Wert in die Gleichung 3 ein, so ergibt sich, daß eine Mindestspannung von $\pm 53 \text{ Volt}$ am Spannungszyylinder bei den gegebenen Versuchsbedingungen angelegt werden muß. Bei der Durchführung hat es sich ergeben, daß eine geringe Überhöhung der Spannung keine nennenswerte Erhöhung der Leitfähigkeit ergibt. Deshalb werden bei allen Versuchen mit weißem Phosphor $\pm 60 \text{ Volt}$ an den Spannungszyylinder angelegt.

$$U = \frac{v}{2 \cdot k \cdot s} \cdot \ln \frac{R}{r} \quad (\text{Gleichung 3})$$

In dieser Formel bedeutet U die anzulegende Spannung, um die kleinen Ionen auszuschcheiden, v die Stärke des Luftstromes = $350 \text{ cm}^3/\text{sec}$, s die Länge des für die Kleinionen zuständigen Zylinderkondensator zu deren Abscheidung = 15 cm und k ist die Beweglichkeit der Kleinionen bis zu der herab sie für die Kleinionen maßgebend ist. Dieser Wert beträgt $0,1 \text{ cm}^2/\text{sec}/\text{Volt}$. R ist der innere Durchmesser des Spannungszyinders B = 20 mm und r der Außendurchmesser der Innenelektrode A₁ = $12,5 \text{ mm}$.

Alle schwerer beweglichen Ladungsträger, also die Ionen mit einer geringeren Beweglichkeit als $0,1 \text{ cm}^2/\text{sec}/\text{Volt}$ werden den Großionen zugezählt.

1. Positive Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Zur Anwendung kommt die auf den Seiten 13 bis 18 beschriebene Versuchseinrichtung mit dem Reaktionsraum als Zusatz. Als Elektrometerschaltung dient auch hier die auf Seite 24 näher beschriebene Saitenschaltung. An den Spannungszyylinder B (Abb.: 1, Seite 14) wird eine positive Spannung angelegt. Über den weißen Phosphor wird getrocknete Luft mit einer Geschwindigkeit von $350 \text{ cm}^3/\text{sec}$ durch den Zylinderkondensator geblasen. Die für diesen Versuch notwendige Spannung ist + 360 Volt, die an den Spannungszyylinder B angelegt wird. Hierauf wird die Aufladung des Elektrometerfadens mit einer Stoppuhr zeitmäßig verfolgt und aus der Aufladegeschwindigkeit die Anzahl der Ionen errechnet (Gleichung 1, Seite 12). Dieser Wert ist nun maßgebend als Ergebnis für die Gesamtanzahl der gemessenen Ladungsträger. Nach dieser Messung wird das Elektrometer an eine der Zentrierschrauben, die vorher noch mit dem Spannungszyylinder A_1 verbunden wurde, angeschlossen und die Anzahl der Kleinionen bestimmt. Bei dieser Messung muß an den Spannungszyylinder eine Spannung von + 60 Volt angelegt werden, da sonst nach Gleichung 3, Seite 71 auch ein Teil der Großionen mit gemessen werden würde.

Aus der Differenz der erhaltenen Werte kann dann die Anzahl der Großionen errechnet werden. Bei diesen Messungen ist darauf zu achten, daß vor der Bestimmung der Kleinionen erst noch die normal vorhandene Verbindung zwischen dem Innenzyylinder A und A_1 unterbrochen werden muß.

Bei der praktischen Durchführung der Messungen zeigt es sich, daß dieses Verfahren sehr umständlich und zeitraubend ist. Deshalb wird folgender Weg gewählt: In einer

zuerst durchgeführten Versuchsreihe wird durch mehrere Versuche die Anzahl der gesamten Ionen, Groß- und Kleinionen, bestimmt und hieraus der Mittelwert genommen. Hierauf wird der Innenzylinder AA₁ in der angegebenen Weise voneinander getrennt und die Anzahl der Kleinionen ebenfalls in einer zusammenhängenden Versuchsreihe gesondert bestimmt. Dabei wird auch wie schon oben, Seite 72, angegeben, das Elektrometer an eine der Zentrierschrauben angeschlossen. Aus der Differenz beider Messungen ergibt sich dann sofort die Anzahl der Großionen.

b) Ergebnisse der Messungen.

Die gemessenen Werte sind in Tabelle 17 enthalten. Die Spalte 1 gibt die Gesamtanzahl der Ladungsträger, also der Groß- und Kleinionen an, Spalte 2 die gemessene Anzahl der Kleinionen und Spalte 3 die errechnete Anzahl der Großionen.

Tabelle 17

1	2	3
Anzahl der gesamten Ionen	Anzahl der Kleinionen	Anzahl der Großionen
$1,35 \cdot 10^7$	$0,42 \cdot 10^7$	$0,93 \cdot 10^7$
1,29	0,39	0,90
1,30	0,36	0,94
1,28	0,40	0,88
1,33	0,36	0,97
Mittelwerte:		
$1,31 \cdot 10^7$	$0,386 \cdot 10^7$	$0,924 \cdot 10^7$

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Anzahl der Groß- und Kleinionen sich nicht allzu wesentlich voneinander unterscheiden. Bildet man das Verhältnis Großionen/Kleinionen, so ergibt sich der Wert 2,39, d.h. es werden 2,39mal mehr Groß- als Kleinionen gebildet.

2. Negative Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Die Messungen werden in derselben Weise durchgeführt, wie schon auf Seite 72 für die positiven Ionen angegeben. An den Spannungszylinder B wird eine Spannung von - 360 Volt bzw. - 60 Volt angelegt.

b) Ergebnisse der Messungen.

Die für die negativen Ladungsträger erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 18 enthalten. Spalte 1 gibt die Werte für die Gesamtanzahl der gemessenen Ladungsträger an, Spalte 2 die gemessene Anzahl der Kleinionen und Spalte 3 die Anzahl der errechneten Großionen.

Tabelle 18

1	2	3
Anzahl der gesamten Ionen	Anzahl der Kleinionen	Anzahl der Großionen
$1,06 \cdot 10^7$	$0,31 \cdot 10^7$	$0,75 \cdot 10^7$
1,10	0,34	0,76
1,07	0,28	0,79
1,05	0,33	0,72
1,03	0,30	0,73

Mittelwerte:

$1,062 \cdot 10^7$	$0,312 \cdot 10^7$	$0,75 \cdot 10^7$
--------------------	--------------------	-------------------

Auch hier bei den negativen Ionen schwankt die Anzahl der Groß- und Kleinionen nicht allzu stark. Bildet man hier das Verhältnis von Groß- und Kleinionen, so ergibt sich der Wert: 2,41, d.h. es werden 2,41mal mehr Groß- als Kleinionen erzeugt. Vergleicht man diesen Wert mit dem für die positiven Ladungsträger erhaltenen, so zeigt sich,

daß für die Entstehung der Groß- und Kleinionen ein ganz bestimmter genetischer Zusammenhang bestehen muß.

V) Abschätzung der Ionenausbeute.

Auch bei der langsamen Oxydation von weißem Phosphor soll die Ionenausbeute bestimmt werden. Dies ist jedoch aus mehreren Gründen sehr schwierig. Es ist praktisch unmöglich während der Reaktion eine Gewichtsbestimmung durchzuführen, da der auftretende Fehler durch das Verdampfen des Phosphors zu groß ist gegenüber einer evtl. auftretenden Gewichtszunahme durch die Bildung von Phosphortrioxyd bzw. -pentoxyd. Aus diesem Grunde ist nur eine Abschätzung über die Größe der Ionenausbeute möglich.

Nach den Angaben von Harms (18) ist die zur Oxydation des Phosphors verbrauchte Sauerstoffmenge von derselben Größenordnung wie die gebildete Ozonmenge, aber ungleich größer als die erzeugte Ionenmenge. Auf ca. 10^6 verbrauchter Sauerstoffmolekeln entfällt ein Ion. Diese Annahme wird in die vorliegende Arbeit mit übernommen, da keine besseren Angaben zur Verfügung standen.

Die Berechnung, bzw. Abschätzung der Ionenausbeute geht von folgenden Überlegungen aus: In einem Mol Luft ($24\ 000\text{ cm}^3$) sind ca. $6,023 \cdot 10^{23}$ Molekeln enthalten. Um diese Luftmenge über den Phosphor im Reaktionsraum zu leiten, ist bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 350 cm^3 pro Sekunde eine Zeit von 64,18 Sekunden nötig. Nimmt man die für die Sättigung erzielte Anzahl der Ionen (Seite 59) von $N_+ = 1,31 \cdot 10^7$ pro Sekunde und multipliziert diese mit 64,18, so erhält man die Anzahl der Ladungsträger, die erzeugt wird beim Überleiten von 22,4 l Luft.

$$1,31 \cdot 10^7 \cdot 64,18 = 8,406 \cdot 10^8 \quad (\text{Gleichung 9})$$

Nach neueren Analysen enthält die gewöhnliche getrocknete Luft an Stickstoff 78,08 Vol.% und an Sauerstoff 20,95 Vol.%. Infolgedessen enthalten:

$$22\,400\text{ cm}^3 = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{20,95} = 2,875 \cdot 10^{22} \quad (\text{Gleichung 10})$$

Sauerstoffmolekeln.

Da nun aber, wie oben schon ausgeführt, auf den Umsatz von ca. 10^6 Sauerstoffmolekeln nur eine Elementarladung trifft, sind $2,875 \cdot 10^{16}$ Elementarumsetzungen nötig, um $8,406 \cdot 10^8$ Ionen zu erhalten.

Aus dieser Annahme kann die Ionenausbeute annähernd berechnet werden. Für die positiven Ladungsträger ergibt die Ionenausbeute:

$$\frac{8,406 \cdot 10^8}{2,875 \cdot 10^{16}} = 2,924 \cdot 10^{-8} \quad (\text{Gleichung 11})$$

Dieses Ergebnis sagt aus, daß ca. $2,9 \cdot 10^8$ Elementarprozesse stattfinden müssen, um eine Elementarladung zu erzeugen.

Zur Ermittlung der Ionenausbeute für die negativen Ladungsträger muß nur in Gleichung 9 der Wert für die Anzahl der negativen Ionen (Seite 65) bei der Sättigungsspannung eingesetzt werden.

$$1,062 \cdot 10^7 \cdot 64,18 = 6,815 \cdot 10^8 \quad (\text{Gleichung 12})$$

Beim Überleiten von 22,4 l Luft werden also $6,815 \cdot 10^8$ Ionen erzeugt. Hieraus kann die Ionenausbeute für die

negativen Ladungsträger berechnet werden:

$$\frac{6,815 \cdot 10^8}{2,875 \cdot 10^{16}} = 2,37 \cdot 10^{-8} \quad (\text{Gleichung 13})$$

Bei den negativen Ladungsträgern sind demnach $2,37 \cdot 10^8$ Elementarumsetzungen nötig, um ein Ion zu erzeugen.

Eine Zusammenfassung obiger Versuchsergebnisse bei der Oxydation von weißem Phosphor ergibt:

Es kann ähnlich wie bei den Versuchen von Tausz und Gör-
lacher das Auftreten von positiv und negativ geladenen
Elektrizitätsträgern nachgewiesen werden. Für beide Arten
von Ionen ist eine Sättigung zu erzielen und bei der ver-
wendeten Versuchseinrichtung ist es unbedingt erforder-
lich eine Mindestmenge von Luft über den Phosphor zu lei-
ten, um die Gewähr zu haben, daß auch alle Ladungsträger
zur Entladung gebracht werden. Diese Strömungsgeschwindig-
keit beträgt für alle Versuche $350 \text{ cm}^3/\text{sec}$ (vgl. Seite
63 bis 66). Beim Überleiten von reinem getrocknetem Sauer-
stoff tritt eine starke Ionisationshemmung auf. Ferner
zeigt eine Trennung in Groß- und Kleinionen, daß das Ver-
hältnis der beiden zueinander bei den positiven 2,39 und
bei den negativen 2,41 beträgt. Beide haben also wahr-
scheinlich einen gemeinsamen Ursprung.

C. Messungen bei der Reaktion: $K_3[Fe(CN)_6] + BaO_2 + H_2O$.

Durch eine Reihe von Vorversuchen bei verschiedenen hohen Spannungen im Zylinderkondensator mit Reaktionsraum wird festgestellt, daß eine merkliche Leitfähigkeit der Luft während des Verlaufes dieser Reaktion eintritt. Bei der Ionisation treten sowohl positive als auch negative Ladungsträger auf, wie aus Tabelle 19 hervorgeht. Spalte 1 enthält die Werte für die Versuchsdauer in Minuten und Spalte 2 die Anzahl der Ladungsträger pro cm^3 übergeleiteter Luft.

Tabelle 19

N_+		N_-	
1	2	1	2
Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/ cm^3	Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/ cm^3
1	$8,24 \cdot 10^4$	2	$8,52 \cdot 10^4$
3	9,26	3	5,84
7	8,21	8	6,03
8	7,03	12	4,55
12	4,55	16	3,37
13	4,29	--	----
16	3,57	--	----

Die Blindaufladung beträgt: $2,2 \cdot 10^4$ Ionen/ cm^3 (Mittelwert).

Hiermit ist der Beweis erbracht, daß eine merkliche Ionisation auftritt. Da nun aber die Entdecker dieses Effektes, Tanater und Burkser (7), sich mit dem Hinweis begnügen, daß eine Leitfähigkeit bei dieser Reaktion auftritt, werden im Rahmen dieser Arbeit Versuche unternommen, diese Erscheinung experimentell näher zu untersuchen und die hierfür günstigsten Versuchsbedingungen zu ermitteln und einzuhalten.

Zur Ausführung dieses Vorhabens werden folgende Punkte einer eingehenden Prüfung unterzogen: Bestimmung eines evtl. auftretenden Sättigungsstromes, sowohl für die positiven als auch für die negativen Ionen. Es wird auch wie für die bei der Oxydation von weißem Phosphor entstehenden Ladungen versucht, eine Trennung in Groß- und Kleinionen vorzunehmen. Ferner soll auch hier eine Bestimmung oder Abschätzung der Ionenausbeute vorgenommen werden.

I) Bestimmung des evtl. auftretenden Sättigungsstromes.

1. Für die positiven Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Zur Bestimmung des Sättigungsstromes bei den gegebenen Versuchsbedingungen kommt die auf den Seiten 13 bis 18 näher beschriebene Versuchseinrichtung zur Anwendung. Als Elektrometerschaltung dient die auf Seite 24 beschriebene Saitenschaltung. An den Spannungszyylinder B des Zylinderkondensators (Abb.: 1, Seite 14) wird eine positive Spannung angelegt. Die Strömungsgeschwindigkeit der über die Reaktionspartner hinweggeleiteten Luft beträgt für alle hier durchgeführten Messungen $350 \text{ cm}^3/\text{sec}$ (vgl. Seite 64).

Zur Reaktion selbst werden bei allen Messungen genau die gleichen Mengen aller an der Reaktion beteiligten Stoffe verwendet, um zu gewährleisten, daß alle erhaltenen Werte miteinander vergleichbar sind und bis auf einen verhältnismäßig kleinen Fehler reproduzierbar werden. Die Durchführung der Messungen wird im allgemeinen für die

positiven (und für die negativen) Ionen so vorgenommen:

In einem Porzellanschiffchen von 10 cm Länge und 1,2 cm Breite werden 10 mg BaO_2 mit 1 cm^3 dest. H_2O überdeckt. Daraufhin werden 5 mg $\text{K}_3 \left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]$ zugegeben und auf dem schnellsten Weg in den Reaktionsraum gebracht. Hierauf werden die Messungen in der schon erwähnten Weise durchgeführt (Seite 30). Das angegebene Mischungsverhältnis der Reaktionspartner hat sich nach vielen langwierigen Versuchen als das günstigste erwiesen, da die anderen Mischungsverhältnisse keine einheitlichen reproduzierbaren Werte ergeben haben. Dies dürfte auf die bei dieser Reaktion auftretende Gasentwicklung zurückzuführen sein.

b) Ergebnisse der Messungen.

Die Leitfähigkeit der Luft, die über die reagierenden Stoffe geleitet wird, verläuft parallel zur beobachteten Blasenbildung und ist direkt davon abhängig. Es findet eine Zersetzung des Bariumperoxydes (wahrscheinlich katalytisch) statt bei der Sauerstoff frei wird.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 20 (Seite 81 und 82) aufgeführt. Spalte 1 gibt jeweils die Versuchsdauer in Minuten und Spalte 2 die Anzahl der Ionen pro cm^3 an. Bei mehreren Spannungen (440 und 500 Volt) sind 2 bis 3 Meßreihen aufgeführt. Diese in der Tabelle enthaltenen Meßreihen sind nur ein Teil der wirklich gemessenen. Die für eine jede Spannung erhaltene Kurve ist mit einer zweiten gut zur Deckung zu bringen, was die Reproduzierbarkeit der Werte beweist. Die in Tabelle 20 aufgeführten Meßergebnisse werden, eine jede Spannung für sich allein, in einem Koordinaten-

system aufgetragen. Als Abszisse dient die Versuchsdauer in Minuten und als Ordinate die errechnete und in Tabelle 20 angegebene Anzahl der zugehörigen Ionen pro cm^3 . Für eine jede Spannung wird dann eine mehr oder weniger steil abfallende Kurve erhalten. In den Abbildungen 20 bis 25 (Seite 83 und 84) sind die Werte aus Tabelle 20 graphisch dargestellt. Die Zeichnungen sind in ihrem Maßstab untereinander verschieden wegen der sehr stark zunehmenden Höhe der Kurven.

Nimmt man nun aus diesen erhaltenen Kurven (Abb.: 20 bis 25) jeweils den Wert bei einer Versuchsdauer von 1 Minute als feststehenden Höchstwert, der genau zu messen ist, an, so können die erhaltenen Punkte in einem weiteren Achsen-system aufgetragen werden. Diese Darstellung ist in Abb.: 26 (Seite 84) angewendet. Als Abszisse dient die angelegte Spannung in Volt und als Ordinate die aus obigen Wer-ten erhaltene Anzahl der Ionen/ cm^3 . Die erhaltenen Werte sind gesondert für sich in Tabelle 21 (Seite 82) eingetra-gen. Spalte 1 gibt die angelegte Spannung in Volt und Spalte 2 die zugehörige Anzahl der Teilchen pro cm^3 .

Die in Abb.: 26 (Seite 84) eingezeichnete Kurve sagt aus, daß für die positiven Ladungsträger bei der Reaktion von $\text{BaO}_2 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}$ bei den gegebenen Versuchsbedin-gungen wahrscheinlich kein Sättigungsstrom zu erzielen sein wird.

Tabelle 20

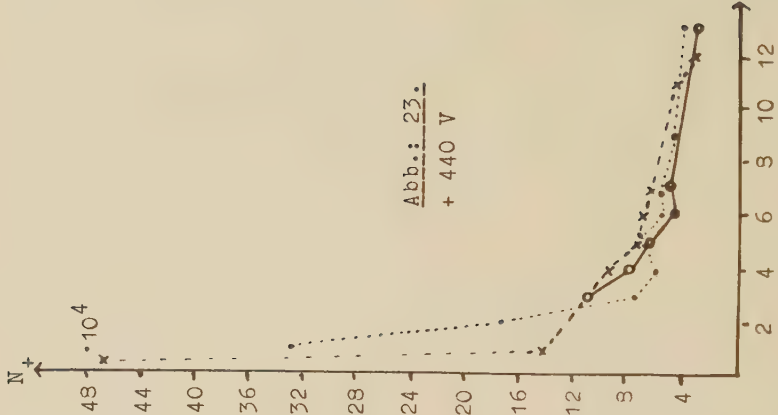
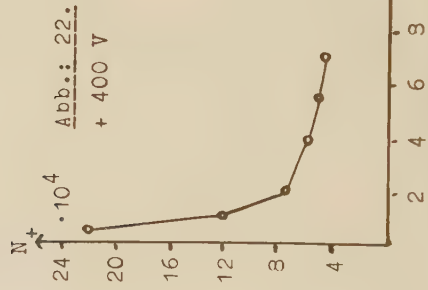
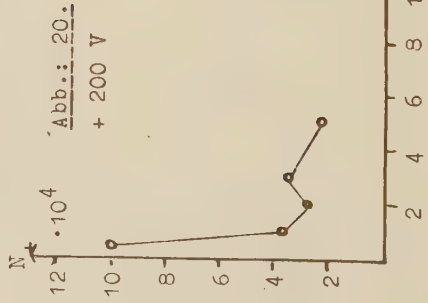
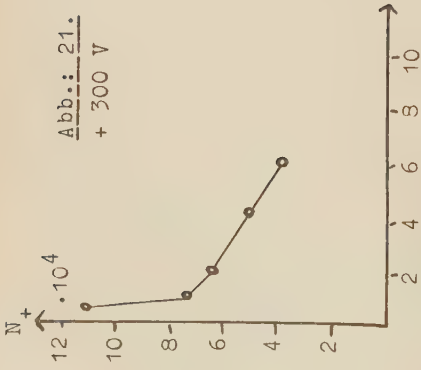
+ 200 Volt		+ 300 Volt	
Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/ cm^3	Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/ cm^3
0,5	$10,00 \cdot 10^4$	0,5	$11,00 \cdot 10^4$
1	3,71	1	7,39
2	2,80	2	6,46
3	3,50	4	5,04
5	2,10	6	3,90

Tabelle 20 (Fortsetzung)

+ 400 Volt		+ 440 Volt (1. Meßreihe)	
1	2	1	2
Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³	Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³
0,5	22,00 · 10 ⁴	3	11,40 · 10 ⁴
1	12,00	4	8,00
2	7,59	5	6,21
4	6,43	6	4,27
5,5	5,02	7	4,67
7	4,32	13	3,39
+ 440 Volt (2. Meßreihe)		+ 440 Volt (3. Meßreihe)	
0,5	47,10 · 10 ⁴	1	33,30 · 10 ⁴
1	14,00	2	17,50
4	8,77	3	7,52
5	7,43	4	5,80
6	6,98	5	6,36
7	6,13	6	5,37
11	4,15	7	5,50
12	3,00	9	4,47
--	----	13	3,76
+ 500 Volt (1. Meßreihe)		+ 500 Volt (2. Meßreihe)	
0,5	26,30 · 10 ⁴	1	24,50 · 10 ⁴
1	20,00	2	13,60
2	15,00	4	12,60
3	10,60	5	7,54
4	11,20	6	5,77
5	6,71	7	4,94
6	4,94	-	----
7	3,78	-	----
+ 600 Volt			
0,5	113,00 · 10 ⁴		
1	28,10		
3	13,90		
4	15,00		
5	10,50		
7	4,18		

Tabelle 21

1	2
Spannung in Volt	Anzahl d. Ionen/cm ³
200	2,80 · 10 ⁴
300	6,46
400	7,59
440	12,00
500	14,80
600	20,00



Versuchsdauer in Minuten.

Abb.: 20 bis 23. Graphische Darstellung der in Tabelle 20 enthaltenen Versuchsergebnisse.

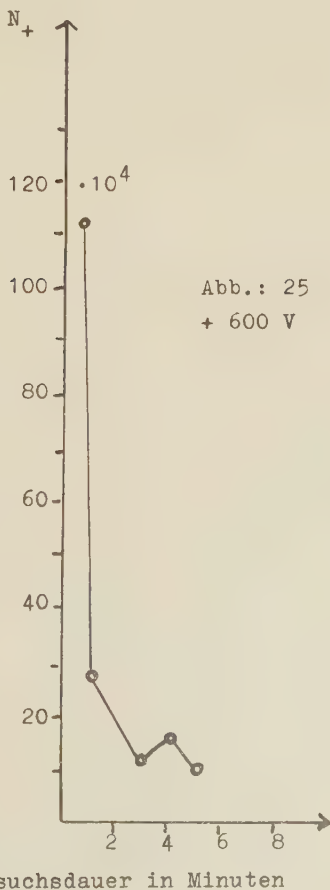
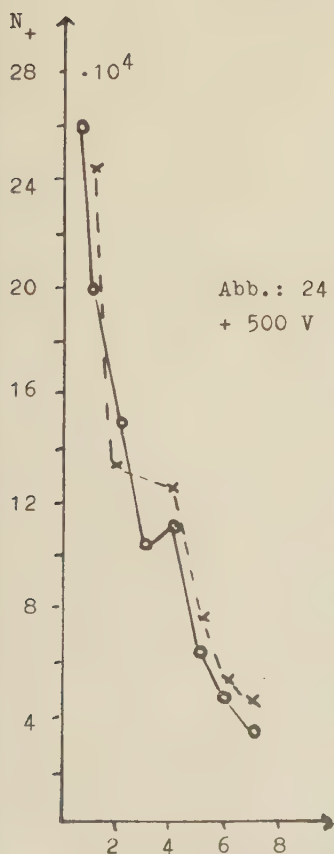
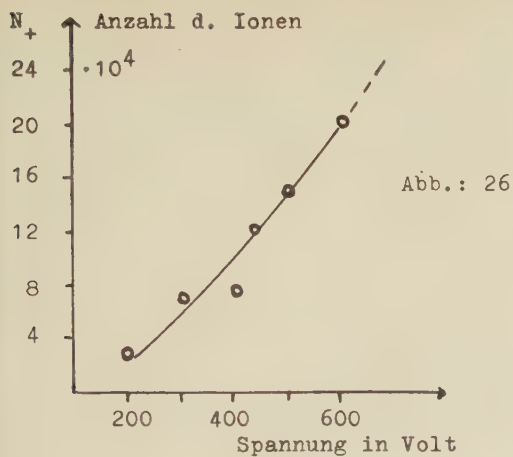


Abb.: 24 und 25. Graphische Darstellung der in Tabelle 20 enthaltenen Versuchsergebnisse.

2. Für die negativen Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Zur Durchführung der Messungen zur Bestimmung des Sättigungsstromes wird nach der bereits auf den Seiten 79 und 80 für die positiv geladenen Ionen näher ausgeführten Weise verfahren. An den Spannungszyylinder B des Zylinderkondensators (Abb.: 1, Seite 14) wird eine negative Spannung angelegt. Im übrigen werden die Messungen bei den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt, die schon oben auf Seite 79 beschrieben wurden.

b) Ergebnisse der Messungen.

Die bei verschiedenen Spannungen (200, 300, 400, 440, 500 und 600 Volt) erhaltenen Meßergebnisse sind für jede Spannung gesondert in Tabelle 22 (Seite 86) aufgeführt. Die Tabelle ist eingeteilt nach der am Spannungszyylinder B angelegten Spannung, wobei für mehrere Spannungen 2 Meßreihen in die Tabelle aufgenommen wurden, um so die Reproduzierbarkeit der Werte zu unterstreichen. Ferner gibt die Einteilung der Tabelle in Spalte 1 die Versuchsdauer in Minuten und die Spalte 2 die jeweils dazugehörige Anzahl der Ionen/cm³ übergeleiteter Luft an. Werden nun diese Versuchsergebnisse in einem Koordinatensystem aufgetragen, so werden die in den Abbildungen 27 bis 32 (Seite 86) aufgezeichneten Kurven erhalten. Es ergibt sich, daß die eingezeichneten Kurven mehr oder weniger stark abfallen zu dem jeweils gemessenen Blindwert.

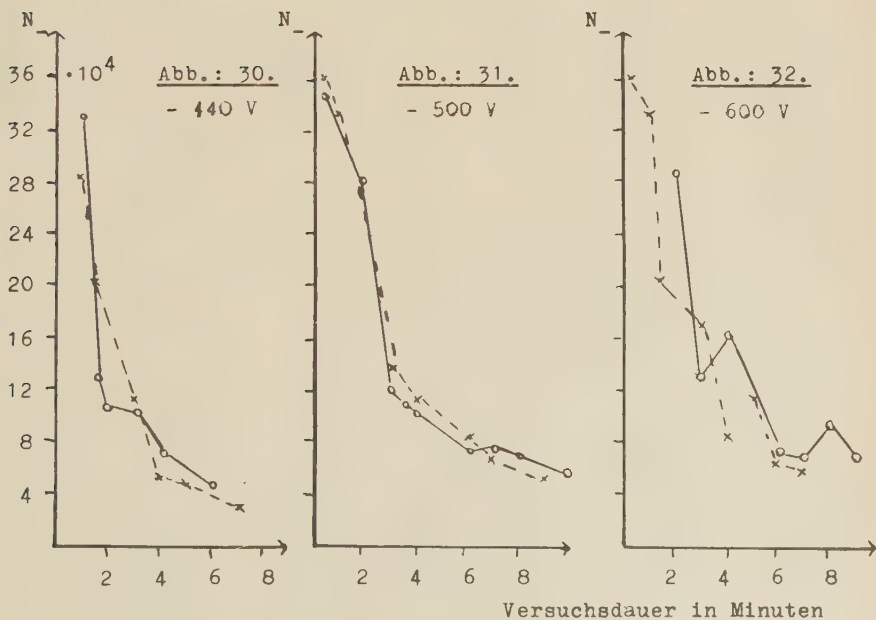
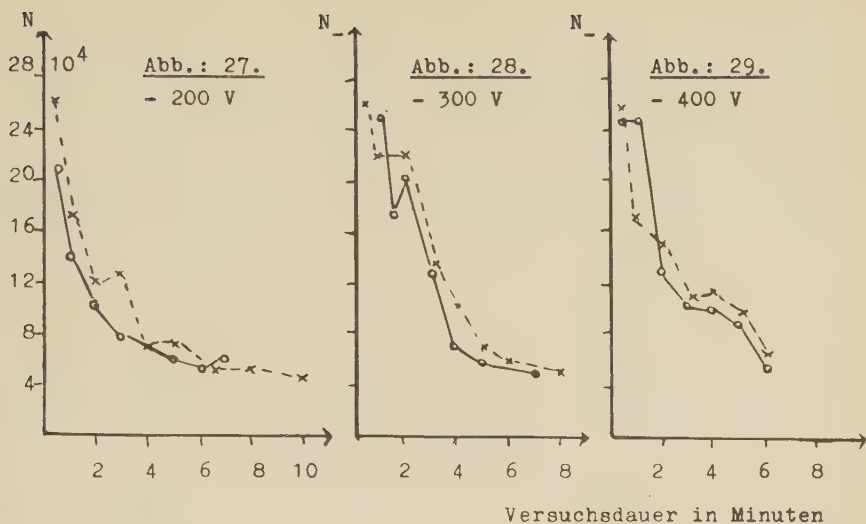


Abb.: 27 bis 32. Graphische Darstellung der in Tabelle 22 aufgeführten Meßergebnisse.

Tabelle 22

- 200 Volt (1. Meßreihe)		- 200 Volt (2. Meßreihe)	
1	2	1	2
Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³	Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³
0,5	21,00·10 ⁴	0,5	26,80·10 ⁴
1	14,40	1	17,50
2	10,10	2	12,10
3	8,06	3	12,50
5	6,36	4	7,12
6	5,80	5	7,03
7	6,18	6,5	5,64
-	----	8	5,27
-	----	10	4,40
- 300 Volt (1. Meßreihe)		- 300 Volt (2. Meßreihe)	
1	25,40·10 ⁴	0,5	26,20·10 ⁴
1,5	17,30	1	22,20
2	20,90	2	22,30
3	12,50	3	12,90
4	7,12	4	10,40
5	6,02	5	7,71
7	5,33	6	6,07
-	----	8	5,39
- 400 Volt (1. Meßreihe)		- 400 Volt (2. Meßreihe)	
0,5	24,80·10 ⁴	0,5	25,80·10 ⁴
1	25,00	1	17,50
2	13,40	2	14,90
3	10,10	3	10,10
4	10,10	4	11,00
5	8,84	5	8,83
6	5,81	6	6,12
- 440 Volt (1. Meßreihe)		- 440 Volt (2. Meßreihe)	
1	32,80·10 ⁴	1	28,20·10 ⁴
1,5	12,50	1,5	20,30
2	10,90	3	11,10
3	10,20	4	5,28
4	7,46	5	4,85
6	4,30	7	2,94
- 500 Volt (1. Meßreihe)		- 500 Volt (2. Meßreihe)	
0,5	35,10·10 ⁴	0,5	36,00·10 ⁴
2	28,20	1	32,90
3	12,00	3	13,10
3,5	11,00	4	10,90
4	10,60	6	8,08
6	7,32	7	7,60
7	7,90	9	4,68
8	7,36	-	----
10	5,47	-	----

Tabelle 22 (Fortsetzung)

- 600 Volt (1. Meßreihe)		- 600 Volt (2. Meßreihe)	
1	2	1	2
Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³	Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³
2	28,70 · 10 ⁴	0,5	36,20 · 10 ⁴
3	13,70	1	33,80
4	16,60	1,5	20,20
6	7,94	3	17,00
7	7,00	4	8,23
8	9,95	5	11,30
9	6,27	6	6,99
-	----	7	5,88

Tabelle 23

1	2
Spannung in Volt	Anzahl d. Ionen/cm ³
200	1,60 · 10 ⁵
300	2,20
400	2,30
440	2,45
500	3,20
600	3,40

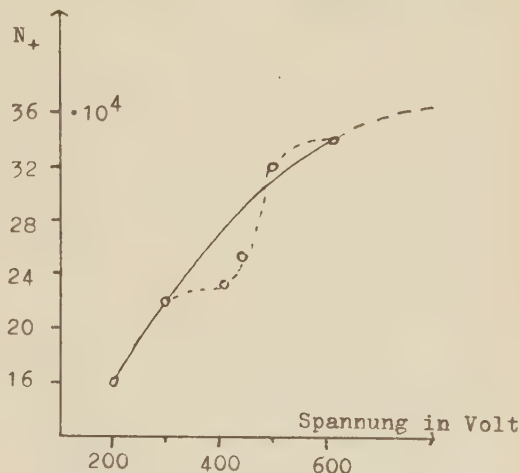


Abb.: 33. Abhängigkeit der Anzahl der Ionen/cm³ von der angelegten Spannung in Volt (Sättigungsstrom für neg. Ionen).

Nimmt man nun die aus diesen erhaltenen Kurven (Abb.: 27 bis 32, Seite 86) jeweils den Wert bei einer Versuchsdauer von 0,5 Minuten als feststehenden Höchstwert, der noch genau zu messen ist, an, so können die erhaltenen Punkte in einem weiteren Achsensystem (Abb.: 33) aufgetragen werden. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 23 (oben) aufgeführt. Spalte 1 enthält die angelegte Spannung in Volt und Spalte 2 die zugehörigen Werte für die Anzahl der

Ionen pro cm^3 . Die in Abb.: 33 dargestellte Kurve zeigt an, daß bei den negativen Ladungsträgern wahrscheinlich ein Sättigungsstrom bei ca. 800 bis 900 Volt zu erzielen sein wird.

Es kann auch sein, daß die in Abb.: 33 punktierte Kurve andeutet, daß schon bei ca. 400 bis 500 Volt ein Sättigungsstrom erreichbar sein würde. Andererseits macht sich bei dieser Spannung schon der Einfluß einer Stoßionisation bemerkbar, was aus dem nochmaligen Anstieg der Kurve zu schließen ist.

II) Trennung in Groß- und Kleinionen.

Auch bei dieser Reaktion soll, ähnlich wie bei der in Kap. B über den weißen Phosphor durchgeführten Messungen, ein Überblick gewonnen werden über die Größenverhältnisse der Ionen. Im großen Ganzen gilt das schon auf Seite 72 angeführte Meßverfahren. Auch hier müssen dieselben Versuchsbedingungen zur Anwendung kommen, d.h. es muß an den Spannungszylinder B des Zylinderkondensators zur Messung der Kleinionen eine Spannung von ± 60 Volt angelegt werden (Gleichung 3, Seite 71).

1. Positive Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Die Durchführung der Messungen wird nach der auf Seite 72 und 73 beschriebenen Methode für weißen Phosphor vorgenommen. An den Spannungszylinder B (Abb.: 1, Seite 14) wird eine positive Spannung angelegt. Die gemischten Reaktions-

partner werden in den Reaktionsraum eingebracht (Seite 79 und 80) und in einer durchgeführten Versuchsreihe bei 600 Volt die Gesamtanzahl der Ionen in mehreren Meßreihen bestimmt. Aus diesen wird der Mittelwert genommen. Der Innenzylinder AA₁ wird in der angegebenen Weise voneinander getrennt (Seite 72) und die Anzahl der Kleinionen in einer zusammenhängenden Versuchsreihe bestimmt. Das Elektrometer wird an eine der Zentrierschrauben angeschlossen. Aus der Differenz beider Messungen wird dann die Anzahl der Großionen erhalten.

b) Ergebnisse der Messungen.

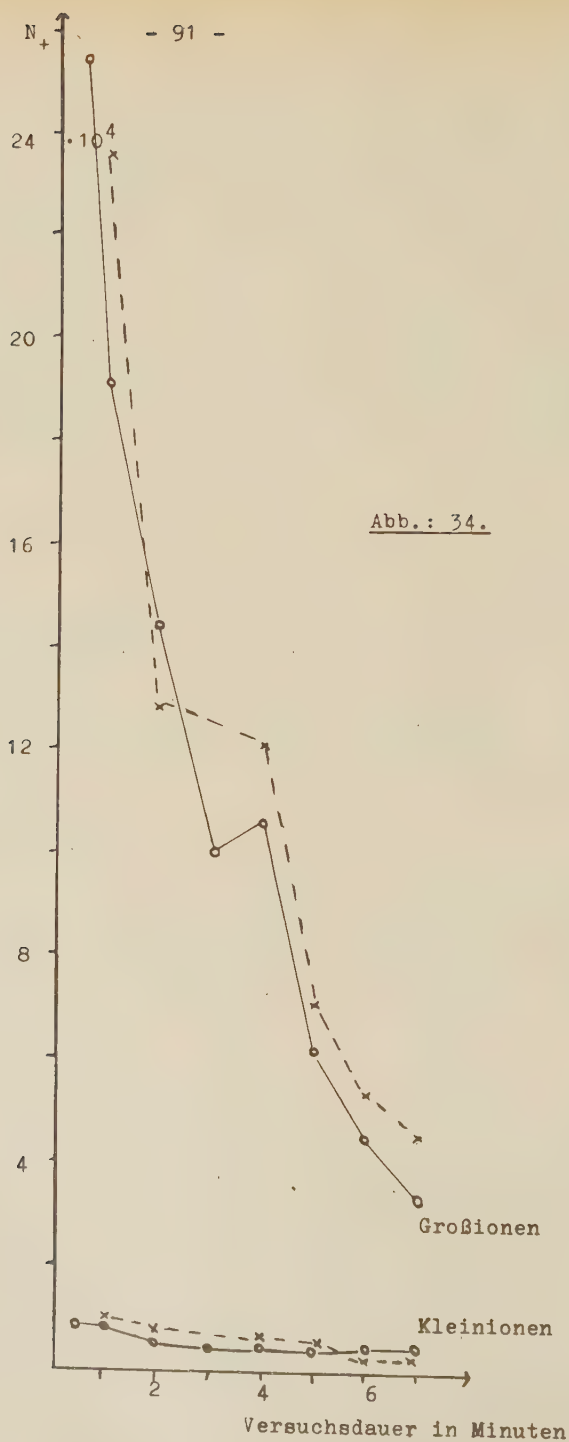
Die bei diesen Versuchen erzielten Meßergebnisse sind in Tabelle 24 aufgeführt. Spalte 1 gibt die Versuchsdauer in Minuten, Spalte 2 die gemessene Gesamtionenzahl, Spalte 3 die Anzahl der gemessenen Kleinionen und Spalte 4 die errechnete Anzahl der Großionen an.

Tabelle 24 (1. Meßreihe)

1	2	3	4
Versuchsd. in Minuten	Gesamtanz.d. Ionen/cm ³	Anzahl d. Kleinionen/cm ³	Anzahl d. Großionen/cm ³
0,5	26,30 · 10 ⁴	0,90 · 10 ⁴	25,40 · 10 ⁴
1	20,00	0,85	19,15
2	15,00	0,60	14,40
3	10,60	0,54	10,06
4	11,20	0,52	10,68
5	6,71	0,48	6,23
6	4,94	0,45	4,49
7	3,78	0,40	3,38

(2. Meßreihe)

1	24,50 · 10 ⁴	0,90 · 10 ⁴	23,60 · 10 ⁴
2	13,60	0,72	12,88
4	12,60	0,51	12,09
5	7,54	0,45	7,09
6	5,77	0,38	5,39
7	4,94	0,35	4,59



Werden diese Werte aus Tabelle 24 (Seite 90) in einem Achsenkreuz aufgetragen, als Abszisse die Versuchsdauer in Minuten und als Ordinate die Anzahl der Ionen pro cm^3 , so werden die in Abb.: 34 (Seite 91) eingezeichneten Kurven für die Groß- und Kleinionen für beide Meßreihen erhalten. Meßreihe 1 ist als ausgezogene Kurve, Meßreihe 2 als gestrichelte Kurve eingetragen. Es zeigt sich, daß bei dieser Reaktion die Anzahl der Großionen pro cm^3 erheblich größer ist. Dies kann auf das bei der Reaktion anwesende Wasser zurückgeführt werden. Es werden also wahrscheinlich Anlagerungen der Ionen an Wasserdampfmoлекуle stattfinden und zur Bildung von Großionen Anlaß geben.

2. Negative Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Die Durchführung der Messungen wird nach der für die positiven Ionen schon auf den Seiten 89 und 90 beschriebenen Methode durchgeführt. An den Spannungszylinder B des Zylinderkondensators (Abb.: 1, Seite 14) wird eine negative Spannung angelegt.

b) Ergebnisse der Messungen.

In Tabelle 25 sind die bei diesen Messungen erzielten Ergebnisse aufgeführt. Spalte 1 gibt die Versuchsdauer in Minuten an, Spalte 2 die bei einer Spannung von 600 Volt gemessene Gesamtionenzahl, Spalte 3 die Anzahl der gemessenen Kleinionen bei einer Spannung von - 60 Volt und Spalte 4 die hieraus errechnete Anzahl der Großionen pro cm^3 .

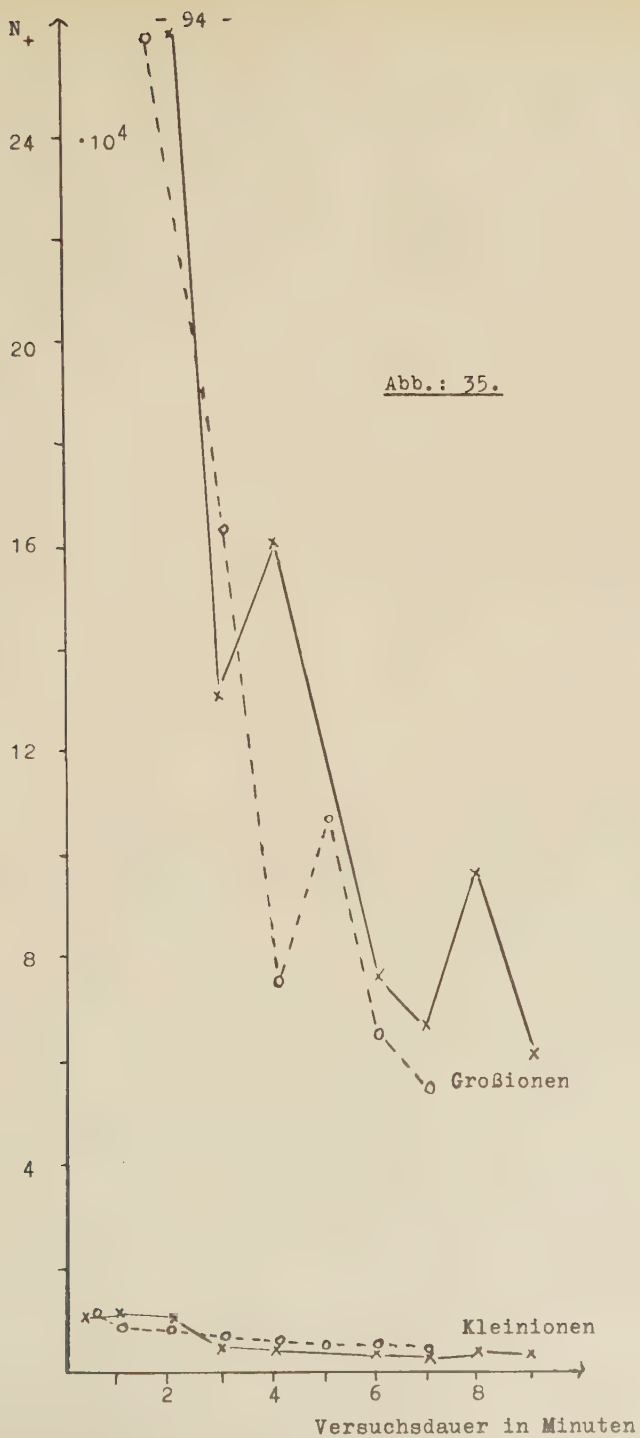
Tabelle 25 (1. Meßreihe)

1	2	3	4
Versuchsd. in Minuten	Gesamtanz.d. Ionen/cm ³	Anzahl d. Kleinionen/cm ³	Anzahl d. Großionen/cm ³
0,5	-----	$1,09 \cdot 10^4$	-----
1	-----	1,01	-----
2	$28,70 \cdot 10^4$	0,82	$27,88 \cdot 10^4$
3	13,70	0,61	13,09
4	16,60	0,48	16,12
6	7,97	0,40	7,57
7	7,00	0,32	6,68
8	9,95	0,38	9,57
9	6,27	0,30	5,97

(2. Meßreihe)

0,5	-----	$1,01 \cdot 10^4$	-----
1	$33,80 \cdot 10^4$	0,95	$32,85 \cdot 10^4$
1,5	20,20	-----	-----
2	-----	0,85	-----
3	17,00	0,63	16,37
4	8,23	0,58	7,65
5	11,30	0,51	10,79
6	6,99	0,53	6,46
7	5,88	0,48	5,40

Trägt man die Werte aus Tabelle 25 in einem Koordinatensystem, dessen Abszisse die Versuchsdauer in Minuten und die Ordinate die Anzahl der Teilchen pro cm³ bedeuten, auf, so werden die in Abb.: 35 (Seite 94) aufgezeichneten Kurven für die Groß- und Kleinionen erhalten. Die Meßreihe 1 ist als ausgezogene Kurve, Meßreihe 2 als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Es ergibt sich wieder, ähnlich wie für die positiven Ladungsträger, daß die erzeugten Großionen erheblich, teilweise bis zu 2 Zehnerpotenzen, überwiegen. Auch hier gilt das auf Seite 92 gesagte, daß das Überwiegen der Großionen gegenüber den Kleinionen auf das bei der Reaktion anwesende Wasser zurückgeführt werden kann. d.h. es werden auch hier durch Anlagerung von Wassermolekeln an die entstehenden Ladungsträger Großionen erzeugt.



III) Berechnung der Ionenausbeute.

Eine Berechnung der Ionenausbeute geht bei der Reaktion von Bariumperoxyd mit Kaliumferricyanid und Wasser von der Tatsache aus, daß Gasentwicklung eintritt.

a) Ausführung der Messungen.

Aufgrund der Gasentwicklung wird die Menge des bei der Reaktion entwickelten Sauerstoffes experimentell bestimmt. Hierzu dient eine Gasbürette einfacher Bauart. Die Gasentwicklung wird zeitmäßig verfolgt, d.h. alle 30 Sekunden wird die Zunahme der entwickelten Gasmenge an der Bürette abgelesen.

b) Ergebnisse der Messungen.

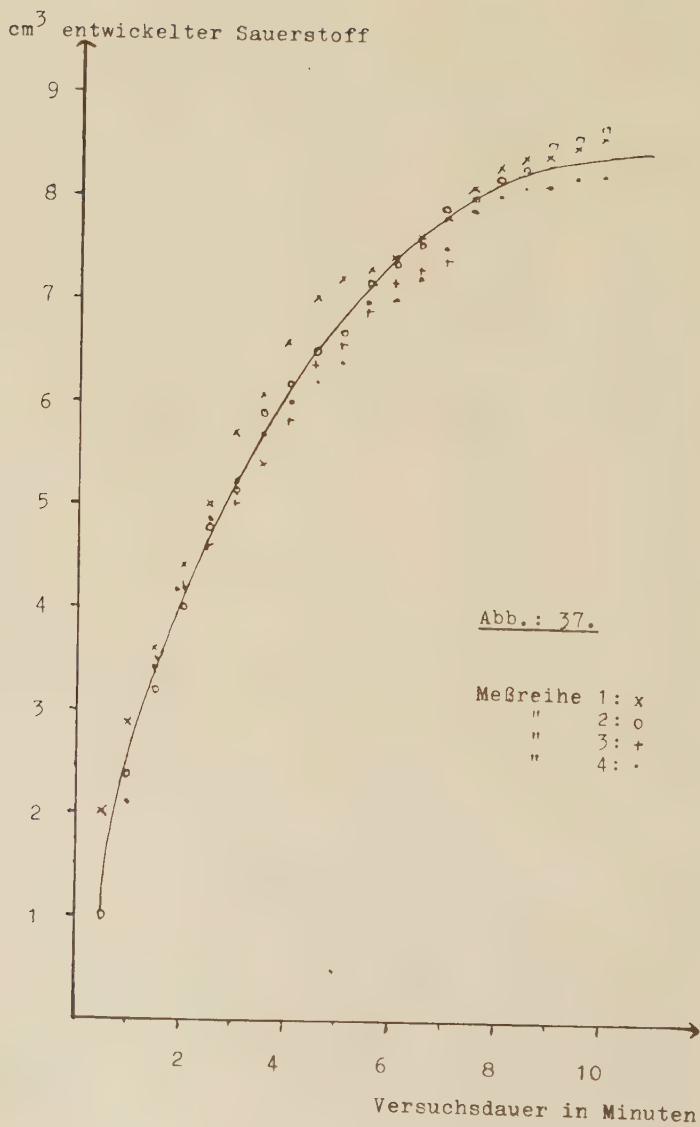
Durch eine Reihe von Meßreihen wird festgestellt, daß eine gute Übereinstimmung herrscht, wenn immer dieselben Mengen aller an der Reaktion beteiligten Substanzen, die schon im vorhergehenden Abschnitt (Seite 79) angegeben wurde, verwendet werden. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 26 (Seite 96) enthalten. Spalte 1 gibt die Versuchsdauer in Minuten und Spalte 2 die zugehörigen Werte der Gasmenge zu diesem Zeitpunkt in cm^3 an.

Diese Werte werden in einem Koordinatensystem (Seite 97, Abb.: 37) graphisch dargestellt. Als Abszisse dient die Versuchsdauer in Minuten und als Ordinate die Gasmenge in cm^3 .

Tabelle 26

	Meßreihe 1	Meßreihe 2	Meßreihe 3	Meßreihe 4
1	2	2	2	2
Versuchsd. in Minuten	Gasmenge in cm ³	Gasmenge in cm ³	Gasmenge in cm ³	Gasmenge in cm ³
0	---	---	---	---
0,5	2,0	1,0	---	---
1,0	2,9	2,4	---	2,1
1,5	3,6	3,2	3,4	3,5
2,0	4,4	4,0	4,2	4,2
2,5	5,0	4,8	4,6	4,8
3,0	5,5	5,2	5,0	5,2
3,5	6,1	5,9	5,4	5,7
4,0	6,6	6,2	5,8	6,0
4,5	7,0	6,5	6,4	6,2
5,0	7,2	6,7	6,6	6,4
5,5	7,3	7,2	6,9	6,9
6,0	7,4	7,4	7,2	7,0
6,5	7,6	7,6	7,3	7,3
7,0	7,8	7,8	7,4	7,5
7,5	8,1	8,0	---	---
8,0	8,3	8,2	---	8,0
8,5	8,4	8,3	---	8,1
9,0	8,4	8,5	---	8,1
9,5	8,5	8,6	---	8,2
10,0	8,6	8,7	---	8,2

Zur Ermittlung der Ionenausbeute wird so verfahren: Die Zeit-Ionisationsstromkurve für eine Spannung von + 500 Volt wird auf Millimeterpapier aufgetragen. Verwendet werden die Ergebnisse aus Tabelle 20 (Seite 82). Die umschlossene Fläche wird vom Zeitpunkt 0,5 Minuten bis zu 7 Minuten Versuchsdauer ausgeschnitten und ausgewogen. Auf diese Weise wird die Gesamtanzahl der erzeugten Ionen ermittelt. Außerdem wird noch ein Flächenstück von 20 cm²



Millimeterpapier ausgeschnitten und als Vergleich gewogen. Dies ergibt die für diese Fläche entsprechende Gesamtanzahl der Ionen. Die Durchrechnung erfolgt für 1 Beispiel bei einer angelegten Spannung von + 500 Volt.

Während des Versuches werden im Durchschnitt $7,62 \text{ cm}^3$ Sauerstoff im Zeitraum von 7 Minuten frei gemacht. Dies entspricht einer Anzahl von

$$\frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 7,62}{22 \cdot 400} = 2,05 \cdot 10^{20} \text{ Sauerstoffmolekeln.}$$

(Gleichung 14)

In der gleichen Zeit werden rund $10^6 \cdot 350 \cdot 60$ Ionen erzeugt. (Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 350 cm^3 pro Sekunde, die Anzahl der Ionen in der Tabelle 20, Seite 82 gilt nur für den Zeitraum einer Sekunde. Zur Umrechnung muß noch mit 60 multipliziert werden, um auf Minuten zu kommen. Die Zahl 10^6 ist errechnet aus dem Flächenstück, das eingerahmt wird durch die Kurve für eine Spannung von + 500 Volt und der oben angegebenen Versuchsdauer.)

Als Gesamtanzahl der erzeugten Ionen wird dann der Wert: $2,1 \cdot 10^{10}$ Ionen erhalten. Das Verhältnis der erzeugten Ladungsträger zu der Anzahl der Sauerstoffmolekeln ergibt dann die Ionenausbeute.

$$\text{Ionenausbeute} = \frac{2,1 \cdot 10^{10}}{2,05 \cdot 10^{20}} = 1,002 \cdot 10^{-10} \quad (\text{Gleichung 15})$$

Das bedeutet, daß ca. $1,002 \cdot 10^{10}$ Elementarumsetzungen stattfinden müssen, um eine Elementarladung zu erzeugen.

Eine genauere Berechnung ist nach den vorliegenden Versuchsmaterial leider nicht möglich, da die Reaktion durch die Schaumbildung ungleichmäßig verläuft und die entstehende Oberfläche mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht ausgerechnet oder auch nur annähernd geschätzt werden kann.

D. Messungen bei der Reaktion: $K_4 [Fe(CN)_6] + H_2O_2$.

In einer Reihe von Vorversuchen wird festgestellt, daß eine Ionisation bei dieser Reaktion eintritt. Diese Tatsache geht aus Tabelle 27 (s. unten) einwandfrei hervor. Spalte 1 gibt die Versuchsdauer in Minuten und Spalte 2 die Anzahl der Ladungsträger pro cm^3 an. Verwendet wird bei den Messungen die auf Seite 14 näher beschriebene Versuchseinrichtung und als Elektrometerschaltung die auf Seite 25 angeführte Saitenschaltung. Im übrigen erfolgt die Durchführung der Messungen wie bei der im Abschnitt C (Seite 79 und 80) beschriebenen Reaktion.

5 mg $K_4 [Fe(CN)_6]$ werden mit 0,5 cm^3 Perhydrol versetzt. Die Reaktionspartner werden dann auf schnellstem Wege in den Reaktionsraum gebracht und die Messungen ausgeführt.

Tabelle 27

N_+ (+ 440 Volt)		N_- (-440 Volt)	
1	2	1	2
Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/ cm^3	Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/ cm^3
1	$4,92 \cdot 10^4$	1	$7,91 \cdot 10^4$
2	13,80	2	4,28
3	6,69	3	20,21
4	9,49	4	22,40
5	4,57	5	8,20
6	4,37	6	5,23
7	5,20	7	9,18
8	6,79	8	3,64
16	3,60	9	6,23
--	----	10	2,35
--	----	15	2,78
--	----	20	2,20

Aus Tabelle 27 ist zu ersehen, daß es trotz aller Bemühungen nicht gelingt einen einheitlichen Verlauf der Reaktion zu erzielen. Es ergibt sich ferner, daß die Ionisation parallel zur beobachteten Blasenbildung verläuft, die durch das Freiwerden von Sauerstoff bedingt ist. Es findet keine Erwärmung der Reaktionsteilnehmer statt.

Es ist nicht möglich reproduzierbare Werte zu erhalten, da die Eigenart dieser Reaktion es nicht zuläßt eine gleichmäßige Blasenbildung zu erreichen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten keine weiteren Versuche unternommen werden, diese die Reaktion störenden Faktoren zu beseitigen.

- - - - -

E. Messungen bei der Reaktion: $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$.

Das Auftreten einer Leitfähigkeit bei der Reaktion von Natriumhydroxyd mit Wasser und Alkohol wurde zum ersten Mal von Tanater und Burkser (7) festgestellt. Diese weisen darauf hin, daß die Ionisation der Luft während des Reaktionsverlaufes außerordentlich hohe Werte annehmen kann. Quantitative Untersuchungen wurden von obigen Verfassern nicht vorgenommen.

1. Positive Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Die Natronlauge (in rotulis) wird in dest. Wasser gelöst und zwar 10 mg NaOH in 2 cm³ H₂O. Diese "Lösung" wird hierauf mit absolutem Methanol (Fa. Merck) in einem Porzellanschiffchen versetzt und schnell in den Reaktionsraum gebracht (in dieser Arbeit wurde Methanol an Stelle von Äthanol wie bei den Versuchen von Tanater und Burkser verwendet). Die Messungen werden in der schon mehrmals erwähnten Weise durchgeführt. Zur Anwendung kommt hier ebenfalls die Versuchseinrichtung, die auf Seite 14 beschrieben ist und als Elektrometerschaltung die sog. Saitenschaltung (Seite 24).

b) Ergebnisse der Messungen.

Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 28 (Seite 102) enthalten. Spalte 1 gibt die Versuchsdauer in Minuten an und Spalte 2 die Anzahl der Ionen pro cm³. Bei den Messungen wird selbstverständlich der Versuch un-

ternommen, reproduzierbare Werte zu bekommen. Aus einer größeren Anzahl von Meßreihen sind in Tabelle 28 nur zwei eingetragen, die noch annähernd miteinander übereinstimmen. Die nicht aufgeführten Meßreihen weichen von denen die in Tabelle 28 nicht enthalten sind, sehr stark ab, teilweise bis zu 100 %. Es ist trotz aller Vorsichtsmaßnahmen nicht möglich gewesen, reproduzierbare Werte zu bekommen. Die Messungen sind bei einer Spannung von + 500 Volt am Spannungszylinder B durchgeführt worden.

Tabelle 28 (+ 500 Volt)

1. Meßreihe		2. Meßreihe	
1	2	1	2
Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³	Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³
0	2,03·10 ⁴	0	3,30·10 ⁴
5	7,48	3	8,57
10	5,20	5	6,27
15	4,13	10	6,36
20	3,45	15	3,53
25	3,23	20	2,99
30	2,41	30	3,09

Der erste Wert für eine Versuchsdauer von 0 Minuten stellt den Blindabfall der Versuchseinrichtung vor Beginn der oben beschriebenen Reaktion dar.

Die Werte aus dieser Tabelle werden in einem Achsensystem, dessen Abszisse die Versuchsdauer in Minuten und die Ordinate die Anzahl der Ionen pro cm³ angibt, aufgetragen. Aus dieser Darstellung ergibt sich, daß eine merkliche Ionisation eintritt, die erst nach einigen Minuten ihren Höchstwert erreicht, um dann wieder auf den Normalwert abzufallen. Es ist zu erkennen, daß die Leitfähigkeit genau parallel zur stattfindenden Erwärmung bei der Reaktion verläuft. (Abb.: 38, Seite 105.)

Wahrscheinlich ist diese Erwärmung nicht gleichmäßig und aus diesem Grunde dafür verantwortlich, daß es nicht gelingt die Werte in reproduzierbarer Form zu erhalten.

2. Negative Ladungsträger.

a) Ausführung der Messungen.

Die Ausführung der Messungen erfolgt in der schon auf Seite 101 für die positiven Ladungsträger beschriebene Methode, nur wird an den Spannungszylinder B des Zylinderkondensators (Abb.: 1, Seite 14) eine negative Spannung von - 500 Volt angelegt.

b) Ergebnisse der Messungen.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 29 (Seite 104) enthalten. In Spalte 1 sind die Werte für die Versuchsdauer in Minuten und in Spalte 2 die bei den verschiedenen Zeiten gemessene Anzahl der Ionen pro cm^3 eingetragen. Wie schon für die positiven Ladungsträger ausgeführt, bleiben auch hier die Versuche reproduzierbare Versuchsergebnisse zu erhalten, trotz aller Bemühungen erfolglos. Dies dürfte hier in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß es nicht gelingt den Einfluß des Wassers, der hier besonders stark durch die während der Reaktion entwickelte Wärme in Erscheinung tritt, ganz auszuschalten.

Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Abb.: 39 (Seite 105) eingezeichnet. Es ergibt sich, daß die Reaktion und die damit zusammenhängende Leitfähigkeit nicht immer gleichmäßig verläuft. Die Anzahl der positiven und negativen Ionen ist jedoch von derselben Größenordnung, was ihren

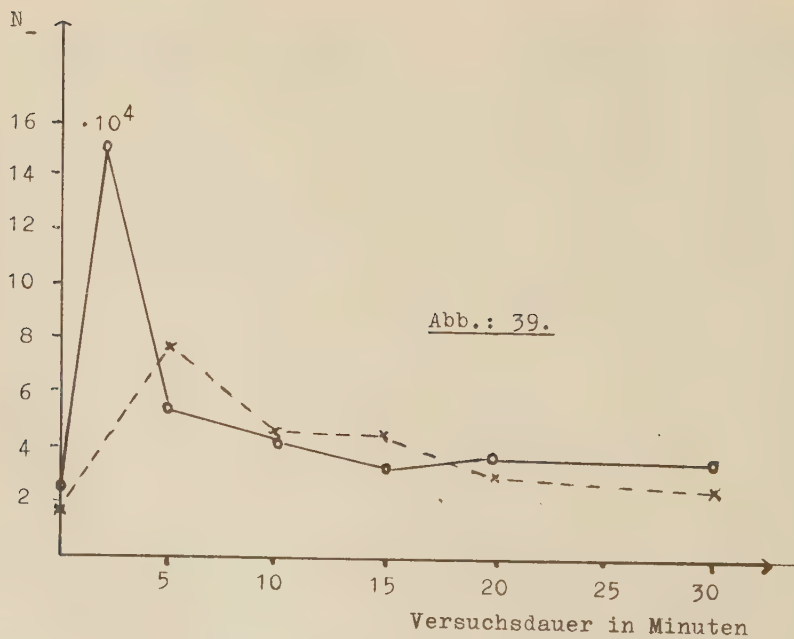
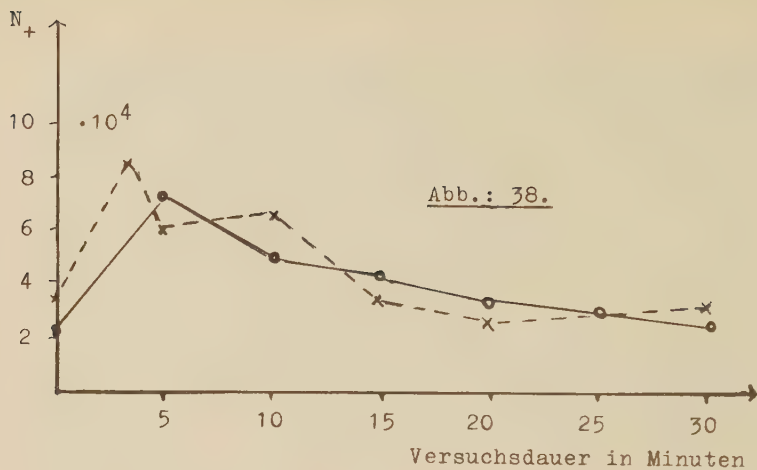
gemeinsamen Ursprung bei der Reaktion beweist. Aus den Absolutwerten ergibt es sich, daß ca. 3 bis 4mal mehr Ionen erzeugt werden als normalerweise in der Luft schon enthalten sind. Der in Meßreihe 1 erhaltene Wert bei 2 Minuten Versuchsdauer läßt darauf schließen, daß bei noch mehr verfeinerten Versuchsbedingungen, bei denen die Anfangszeit abgekürzt werden könnte, auch noch höhere Werte zu erzielen sein werden. Der Wert für eine Versuchsdauer für 0 Minuten stellt in Tabelle 29 den Blindabfall der Versuchseinrichtung vor Beginn der einzelnen Meßreihen dar.

Tabelle 29

- 500 Volt

1. Meßreihe		2. Meßreihe	
1	2	1	2
Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³	Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³
0	$2,34 \cdot 10^4$	0	$1,82 \cdot 10^4$
2	15,00	-	----
5	5,70	5	7,76
10	4,06	10	4,33
15	3,17	15	4,25
20	3,38	20	3,01
30	3,28	30	2,70

- - - - -



F. Messungen bei der Reaktion: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Die bei dieser Reaktion auftretende Entwicklung von Wasserstoff wird nach Tanater und Burkser (7) von einer starken Leitfähigkeit der Luft begleitet. Nach den Angaben der Verfasser soll die Anzahl der negativen Ladungsträger etwas geringer als die der positiven sein.

Durch eine Reihe von Vorversuchen wird festgestellt, daß eine merkliche Ionisation stattfindet. Aufgrund dieser Tatsache wurden Versuche durchgeführt, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Dies ist jedoch nicht gelungen, was wahrscheinlich auf die unregelmäßige Oberfläche des verwendeten Zinkgrießes zurückzuführen ist.

a) Ausführung der Messungen.

10 mg Zink werden mit 3 cm³ 0,1 normaler H_2SO_4 in einem Porzellanschiffchen zur Reaktion gebracht und in den Reaktionsraum gestellt. Bei den Messungen für die positiven Ladungsträger wird an den Spannungszylinder B (Abb.: 1, Seite 14) eine positive Spannung, bei der Messung der negativen Ionen eine negative Spannung angelegt.

b) Ergebnisse der Messungen.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 30 (Seite 107) aufgeführt. Die Meßreihe 1 gilt für die positiven Ionen und Meßreihe 2 für die negativen. In Spalte 1 ist die Versuchsdauer in Minuten und in Spalte 2 die zum gleichen Zeitpunkt gemessene Anzahl der Ladungsträger / cm³.

Tabelle 30

1. Meßreihe (+ 400 Volt)		2. Meßreihe (-400 Volt)	
1	2	1	2
Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³	Versuchsd. in Minuten	Anzahl d. Ionen/cm ³
2	12,90 · 10 ⁴	2	6,49 · 10 ⁴
3	11,90	3	6,52
4	7,23	4	13,00
5	11,00	-	----
6	9,07	6	8,25
7	9,82	7	6,49
8	9,12	8	6,77
9	11,20	-	----
10	8,00	10	5,25
11	7,00	11	5,40
13	6,69	--	----

Wird nun die Anzahl der Ionen / cm³ als Ordinate in Abhängigkeit von der Versuchsdauer in Minuten als Abszisse in einem Koordinatensystem aufgetragen, so ist aus den Abb.: 40 und 41 (Seite 108) zu ersehen, daß die Leitfähigkeit der über die Reaktionspartner geleiteten Luft stark schwankt, aber hohe Werte erreicht und keinen einheitlichen Verlauf zeigt. Diese Erscheinung kann auf die Unregelmäßigkeit der Zinkoberfläche bei dem verwendeten Zinkgriß zurückgeführt werden.

- - - - -

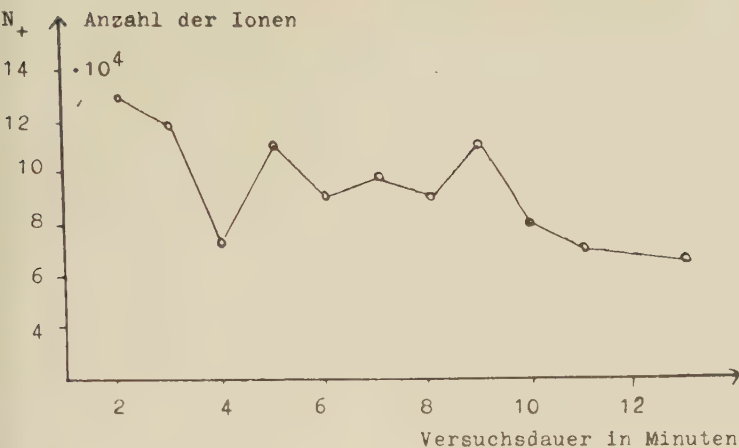


Abb.: 40. Abhängigkeit d. Anzahl d. Ionen von der Versuchsdauer bei d. Reaktion: $Zn + H_2SO_4$ (für die positiven Ladungsträger).

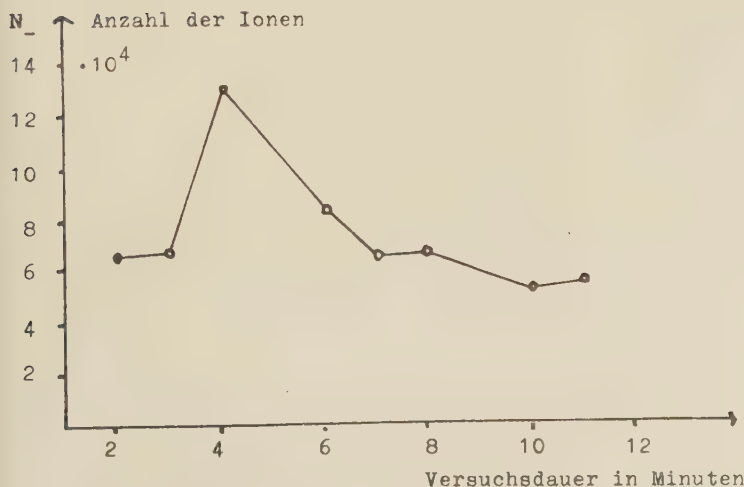


Abb.: 41. Abhängigkeit d. Anzahl d. Ionen von der Versuchsdauer in Minuten bei der Reaktion: $Zn + H_2SO_4$, für die negativen Ionen.

G. Messungen bei der Korrosion von Alkalimetallen an Luft.

In einer Arbeit weist G. Reboul (9) darauf hin, daß bei der Oxydation von Alkalimetallen an feuchter Luft eine Leitfähigkeit auftritt. Reboul macht allerdings die Einschränkung, daß zur Erzeugung von Ladungsträgern unbedingt Wasserdampf erforderlich sei. In dieser Arbeit wurde deshalb diese Bedingung einer eingehenden Prüfung unterzogen. Obiger Verfasser macht ferner darauf aufmerksam, daß bei dieser Art der Leitfähigkeit die negativen Ladungsträger überwiegen sollen. Quantitative Angaben sind in der Arbeit von Reboul nicht enthalten.

I) Messungen mit metallischem Natrium.

a) Ausführung der Messungen.

Das Natriummetall wird vom Petroleum mit Fließpapier sorgfältig getrocknet, in gleich große Stückchen geschnitten und schnell in den Reaktionsraum gebracht. Die Durchführung der Messungen vollzieht sich in der schon oben angegebenen Weise (Seite 30). Da es sich bei diesen Messungen nur darum handelt, den Nachweis zu erbringen, ob überhaupt eine Ionisation eintritt, werden die Versuchsmessungen jeweils bei einer höheren und niedrigeren Spannung durchgeführt. Die übergeleitete Luft ist vollkommen über Phosphor-pentoxyd getrocknet worden.

b) Ergebnisse der Messungen.

Die Messungen werden alle bei Spannungen von ± 360 Volt und ± 600 Volt durchgeführt. Für die positiven Ionen er-

gibt sich, wie aus Tabelle 31 hervorgeht, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen keine merkliche Leitfähigkeit der Luft auftritt, wenn diese über einer Kolonne von Phosphorpentoxyd scharf vorgetrocknet wird.

Die Tabelle 31 ist eingeteilt in 2 Spalten, Spalte 1 enthält die Versuchsdauer in Minuten und Spalte 2 die Aufladezeit des Elektrometerfadens in Sekunden. In Tabelle 31 stehen links die Werte für eine am Spannungszyylinder angelegte Spannung von + 360 Volt und rechts bei einer Spannung von + 600 Volt. Versuche bei noch höheren Spannungen konnten aus den schon mehrfach angegebenen Gründen nicht durchgeführt werden.

Tabelle 31

+ 360 Volt		+ 600 Volt	
1	2	1	2
Versuchsd. in Minuten	Aufladezeit in Sekunden	Versuchsd. in Minuten	Aufladezeit in Sekunden
0	248,5	0	238,5
5	254,8	5	234,2
10	279,8	10	215,9
15	225,1	15	218,2
20	263,2	20	206,9
25	276,3	25	222,1
30	272,9	30	239,1

Die Blindaufladegeschwindigkeit des Elektrometerfadens beträgt bei den gleichen Versuchsbedingungen, aber ohne Natriummetall, 238,5 bzw. 226,7 Sekunden (Mittelwerte). Daraus ergibt sich ganz einwandfrei, daß bei der Oxydation von Natriummetall in scharf getrockneter Luft keine Ionisation durch positive Ladungsträger auftritt.

Für die negativen Ionen ergibt sich das gleiche Bild. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 32 (Seite 111) auf-

geführt. Die Einteilung ist die gleiche wie bei Tabelle 31 (Seite 110). Es zeigt sich, daß auch bei den negativen Ladungsträgern unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine nennenswerte Leitfähigkeit der Luft auftritt.

Die Blindaufladegeschwindigkeit für die gleichen Versuchsbedingungen, jedoch ohne Natrium, beträgt im Mittel 211,9 bzw. 230,0 Sekunden.

Tabelle 32

- 360 Volt		- 600 Volt	
1	2	1	2
Versuchsd. in Minuten	Aufladezeit in Sekunden	Versuchsd. in Minuten	Aufladezeit in Sekunden
0	225,0	0	239,2
10	230,0	5	252,4
15	206,3	10	224,5
20	194,5	20	239,0
25	224,2	30	245,4
30	204,2	40	296,3
35	233,4	50	220,3
40	212,8	70	269,3
45	243,4	--	----
50	231,1	--	----
55	227,5	--	----
60	215,0	--	----
70	244,2	--	----

II) Messungen mit metallischem Kalium.

a) Ausführung der Messungen.

Das metallische Kalium wird vom Petroleum mit Fließpapier sorgfältig getrocknet, in kleine Stücke geschnitten und in den Reaktionsraum gebracht. Die Messungen werden im übrigen genau so durchgeführt, wie schon auf Seite 109 für metallisches Natrium angegeben. Auch bei diesen Versuchen

soll nur der Nachweis erbracht werden, ob beim Überleiten von Luft, die über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, eine Leitfähigkeit der Luft eintritt. Aus diesem Grunde werden die Messungen sowohl bei einer Spannung von ± 400 Volt und ± 600 Volt durchgeführt.

b) Ergebnisse der Messungen.

Bei den gegebenen Versuchsbedingungen ist wie aus Tabelle 33 zu ersehen ist keine merkliche Leitfähigkeit festzustellen. Wird jedoch gewöhnliche und ungetrocknete Zimmerluft über Kalium geleitet, so tritt sofort eine Ionisation auf. Dieser Effekt wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht näher untersucht.

Tabelle 33 ist eingeteilt in 2 Spalten, Spalte 1 gibt die Versuchsdauer in Minuten und Spalte 2 die mit der Stoppuhr gemessene Aufladezeit des Elektrometers in Sekunden. Versuche bei mehr als ± 600 Volt konnten auch hier nicht durchgeführt werden.

Tabelle 33

+ 400 Volt		+ 600 Volt	
1	2	1	2
Versuchsd. in Minuten	Aufladezeit in Sekunden	Versuchsd. in Minuten	Aufladezeit in Sekunden
0	282,3	0	241,5
5	262,3	10	235,6
10	274,0	15	225,7
15	295,2	20	261,9
30	263,5	30	234,4
--	-----	40	218,6
- 400 Volt		- 600 Volt	
0	213,8	0	197,1
5	222,1	10	189,9
10	247,0	20	205,0
15	219,9	30	210,3
20	241,5	40	202,9
25	230,7	--	-----
40	211,6	--	-----

Die Blindaufladegeschwindigkeit des Elektrometerfadens beträgt für die gleichen Bedingungen, aber ohne Kaliummetall, bei den positiven Spannungen 268,4 bzw. 239,0 Sekunden. Für die negativen Spannungen beträgt die Blindaufladegeschwindigkeit 220,5 bzw. 219,7 Sekunden. Hieraus geht einwandfrei hervor, daß beim Überleiten von Luft, die über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, keine zusätzliche Ionisation der Luft sowohl für die positiven als auch für die negativen Ladungsträger festzustellen ist.

- - - - -

VIII. Diskussion der Meßergebnisse

= = = = =

A. Die Ionisation bei der Korrosion von amalgamiertem Aluminium.

Unter den zwischen Metallen und gasförmigen Phasen möglichen Reaktionen interessiert vor allem die an Metallen durch Einwirkung oxydierender Gase stattfindende Bildung fester Metalloxyde. Derartige Anlauf- oder Verzunderungsprozesse spielen bei der chemischen Korrosion eine besondere Rolle. Anhand der Pilling-Bedworthschen Regel (33) läßt sich der Verlauf der Oxydation eines Reinmetalls im einzelnen verfolgen. Eine Umwandlung, Metall + Sauerstoff = Metalloxyd, vollzieht sich mit praktisch konstanter Reaktionsgeschwindigkeit, wenn das entstehende Metalloxyd ein kleineres spez. Volumen besitzt als das ursprüngliche Metall. Im umgekehrten Fall - spez. Volumen des Ausgangsmetall kleiner als dasjenige des Oxydes - kann eine eigentliche Deckschicht aus Metalloxyden entstehen. Bei diesen Zunderbelägen handelt es sich durchwegs um aufgewachsene Deckschichten. Die wandernden Teilchen sind in der Hauptsache Metallionen und Elektronen, da diese leichter beweglich sind als die größeren Sauerstoffmolekeln und -Ionen. Die Phasengrenze Metalloxyd / Sauerstoff erweist sich somit als eigentliche Reaktionszone und der äußerste Teil der Zunderschicht als der zuletzt gebildete.

Aluminium besitzt eine besonders festhaftende Deckschicht. Die Zunderschicht wächst von einer bestimmten Reaktionszeit an überhaupt nicht mehr oder nimmt nur äußerst langsam an Dicke zu. Ein solch weitgehender Stillstand der Verzunderung wird darauf zurückgeführt, daß eine Diffusion von Elektronen unterbleibt, sobald derartige Oxydbeläge

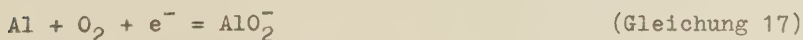
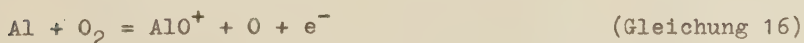
eine Dicke von ca 50 Å erreicht haben. Es liegt also nachstehende Phasenfolge vor: Al / Al₂O₃ / O₂, wobei die Deckschicht von Al₂O₃ an den Stellen mit unregelmäßiger Oberfläche teils dünner, teils dicker ist (34).

Wird Aluminium mit Quecksilber behandelt, sei es durch Reiben, Eintauchen und dgl., so wird Quecksilber bevorzugt an Stellen mit Gitterstörungen, Rändern von Mosaikblöcken, Rissen, Poren und dgl. in Aluminium hineindiffundieren oder die an den Mosaikgrenzen vorhandenen Fremdatome verdrängen. Auf diese Weise entstehen also Bezirke, in denen Quecksilber mit reinem, d.h. ohne Zunderschicht bedecktem Aluminium in Wechselwirkung tritt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Radius der Hg-Atome kleiner als der einer O₂-Molekel ist und die Hg-Atome daher auch tiefer in das Al-Gitter eindringen können. Ist so die Reaktion zwischen Quecksilber und reinem Aluminium einmal angelaufen, so entsteht durch einen fortschreitenden Austausch von Al-Atomen gegen Hg-Atomen im Gitter eine Legierung, bzw. Lösung mit folgender Phasenfolge: Reinmetall Al / Lösung Al-Hg, mit nach außen abnehmenden Al-Gehalt / O₂. Die an der Oberfläche vorhandene Anreicherung von Quecksilber gegenüber dem Reinmetall Aluminium bewirkt Diffusionsvorgänge in der so entstandenen Lösung: Al-Atome treten aus dem Al-Gitter heraus und werden durch Hg-Atome ersetzt. Die herausgelösten Al-Atome wandern durch das an der Oberfläche angereicherte Quecksilber hindurch, während die Hg-Atome in der Gegenrichtung diffundieren. Die zu bestimmten Zeitpunkten an die Oberfläche der Hg-Al-Lösung gelangenden Al-Atome erfahren nun durch den gasförmigen Sauerstoff an der Oberfläche eine Oxydation.

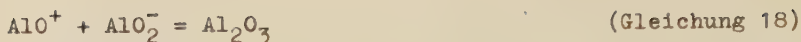
Eine derartige Reaktionsfolge kommt erst dann zum Stillstand, wenn aus dem Al-Gitter keine Al-Atome mehr herausgelöst werden oder durch die freiwerdende Reaktionswärme die Hg-Oberfläche durch Verdampfung beseitigt wird.

Die von innen nach außen diffundierenden Al-Atome können, da sie nur unregelmäßig an der Hg-Oberfläche ankommen und in der Lösung eine erhebliche Beweglichkeit besitzen, kein Kristallgitter ausbilden. Vielmehr werden sie sofort oxydiert und es kommt zur Bildung eines lockeren und voluminösen Oxydes, das bei allen Versuchen auch tatsächlich beobachtet wird. Dieses ist aus den oben dargestellten Gründen nicht mehr fähig, eine normale Deckschicht auszubilden, sondern es wird durch nachfolgende Al-Atome, die auch sofort oxydiert werden, vom Metall "weggeschoben", so daß das Ausblühen des Korrosionsproduktes aus amalgamiertem Aluminium zustande kommt. Ist jedoch die Hg-Schicht einmal durch Verdampfen beseitigt, so läuft die Reaktion zu Ende. In diesem Fall bildet sich sofort wieder eine normale Zunderschicht aus. Werden dagegen alle Al-Atome aus dem Al-Gitter herausgelöst, so tritt auch ein Stillstand der obigen Reaktionsfolge ein, es kommt aber dann zu einer Durchlöcherung oder Aufzehrung der Al-Folie durch vollständige Korrosion (Brandenberger - 33 und 34 -).

Die Bildung von Al_2O_3 geht wahrscheinlich über einige Zwischenstufen vor sich. Über diese ist in der vorhandenen Literatur nichts bekannt. Es soll hier deshalb der Versuch unternommen werden, eine Möglichkeit der Al_2O_3 -Bildung zu diskutieren. Fr. Dehalm (35) berichtet von der Existenz eines Al-Oxydes von der Zusammensetzung AlO^+ als positives Ion in der Sternmaterie. Ebenso ist ein Oxyd AlO_2^- als negativ geladenes Ion bekannt. Es liegt also die Vermutung nahe, daß vielleicht beide Oxyde nebeneinander gebildet werden:



Diese beiden Oxyde könnten durch ihre Vereinigung Al_2O_3 liefern:



Die Oxyde AlO^+ und AlO_2^- sind jedoch unter normalen Bedingungen unbeständig und können wegen ihrer wahrscheinlich sehr kurzen Lebensdauer nicht nachgewiesen werden. Bei den wasserfreien Aluminaten ist allerdings ein hochpolymers AlO_2^- -Ion mit einer Raumnetzstruktur bekannt.

- Hollemann, Wiberg (36) -.

Bei dem Vorgang der Oxydation von Aluminium zu Al_2O_3 wird eine Wärmemenge von 400,3 kcal/Mol frei (37). Dieser Betrag entspricht umgerechnet auf einen Elementarvorgang einer Bildungsenthalpie von $6,64 \cdot 10^{-19}$ cal/Molekel oder einer Energie von 17,4 eV. Es läßt sich, wie unten noch näher ausgeführt wird, beweisen, daß diese Bildungswärme ausreicht, um neutrale Hg-Atome zu ionisieren. Bei den in der vorliegenden Arbeit gegebenen Versuchsbedingungen kommen ionisierte Al-Atome nicht in Frage, da diese sofort mit dem vorhandenen Sauerstoff reagieren unter Bildung von Al-Oxyden. Allerdings können unter Umständen auch AlO^+ - und AlO_2^- -Ionen erzeugt werden und die beobachtete Leitfähigkeit hervorrufen.

Für eine Verdampfung und Ionisierung von Quecksilber ergeben sich nach Eucken (38) folgende Werte in Elektronenvolt:

$$\begin{array}{ll} L = 1,59 \text{ eV} & A_i = 9,64 \text{ eV} \\ W_i = 6,70 \text{ eV} & W_e = 4,53 \text{ eV} \end{array}$$

L bedeutet die Verdampfungswärme des neutralen Metalles, A_i die Ionisierungsarbeit, W_i die Austrittsarbeit der Ionen und W_e die der Elektronen.

Zur Verdampfung und Ionisierung ($L + A_i$) eines Hg-Atoms sind 11,23 eV nötig. Wie schon oben erwähnt, werden bei

der Bildung von einer Molekel Al_2O_3 jedoch 17,4 eV frei. Diese viel größere freiwerdende Energie würde neben der an das umgebende Gas und die Al-Folie abgeführten Wärme, auch zu einer Ionenemission ausreichen. Es können freie Elektronen und einfach positiv geladene Hg-Ionen entstehen.

Diese Ionisierung von verdampfenden Hg-Atomen würde bei einem quantitativen Vorgang voraussetzen, daß die Ionenausbeute sehr hoch liegt. Im Kap. VII A (Seite 53 und 55) bei den Messungen zur Feststellung der Ionenausbeute wird jedoch darauf hingewiesen, daß dies nicht der Fall ist. Zur Erzeugung einer einzigen Elementarladung sind ca. 10^{12} bis 10^{13} Elementarumsetzungen nötig. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchen wenig Ionen erzeugt werden oder sehr viele Rekombinationen stattfinden. Gestützt wird diese Annahme auch durch das in Kap. A, Seite 32 bis 55, beschriebene Nichterreichen eines Sättigungsstromes sowohl für die positiven als auch für die negativen Ladungsträger. Nach V. F. Hess (54) müßte die Zahl der Ionen ungeheuer anwachsen, wenn N Ionenpaare pro cm^3 enthalten sind und pro Sekunde q Ionenpaare im cm^3 frisch erzeugt werden. Für die Rekombination gilt, daß die Anzahl der pro Sekunde verschwindenden Ionenpaare proportional N^2 sein muß. Der Proportionalitätsfaktor a heißt Wiedervereinigungskoeffizient. Da aber praktisch nie die Ionenzahl, sondern die an ihr haftende Ladung experimentell bestimmt werden kann, gilt (54):

$$\frac{d(N \cdot e)}{dt} = q \cdot e - \frac{a}{e} \cdot (N \cdot e)^2 \quad (\text{Gleichung 19})$$

Die Wiedervereinigungskoeffizienten liegen im allgemeinen zwischen $1,5$ und $2,0 \cdot 10^{-6}$ für trockene und staubfreie Luft, für Sauerstoff bei $1,612 \cdot 10^{-6}$. Eine wesentliche Erhöhung der Rekombinationen ist bei Anwesenheit von schwerer beweglichen Ionen und Staubkernen der Fall.

Aufgrund von Gleichung 19 werden pro Sekunde ca. $1,5 \cdot 10^4$ Ionenpaare erzeugt, wenn die in Tabelle 5 (Seite 45 und 46) eingetragenen Werte verwendet werden. Dies entspricht einer Anzahl von ca. $9 \cdot 10^5$ Ionenpaare pro Minute.

Die Rekombination kann in einem stark ionisierten Gas messend verfolgt werden. So fand Rutherford (58), daß von 10^6 anfänglich im cm^3 vorhandenen Ionen die Hälfte bereits nach 0,7 Sekunden und 90 % nach 6 Sekunden verschwunden waren. Berücksichtigt man noch, daß bei dieser Reaktion keine staubfreie Luft vorhanden war, vom Anfang der Reaktion abgesehen, so darf angenommen werden, daß die Anzahl der tatsächlich erzeugten Ionenpaare im Höchstfall pro Sekunde um ca. 1 bis 2 Zehnerpotenzen höher liegt.

Eine andere Deutung der kleinen Ionenausbeute geht von der Annahme einer Nachemission von Elektronen aus vielen kristallisierten Substanzen aus. Es handelt sich nach Paetow (55) um eine Emission von negativen Ladungsträgern (energiearmen Elektronen mit 1 eV im Mittel). Tanaka (56) hat u.a. eine Al-Folie mit 300 kV-Elektronen zu Zwecken der Kernumwandlung beschossen. Er hatte eine Emission energiearmer Elektronen erhalten, die nicht aus den Atomkernen kam, sondern extranuclearen Charakter hatte. Eine Beschussspannung von 1 kV hatte die stärkste Nachemission zur Folge. Diese Nachemission wird so gedeutet: Metalle besitzen keine Haftstellen für Elektronen und reine Metalloberflächen sollten daher auch keine Nachemission zeigen. Metalloberflächen an Luft von Atmosphärendruck sind stets mit einer dünnen Oxydhaut überzogen, die ebenso wie massives Oxyd in der Lage sein soll, in Fehlstellen Elektronen zu speichern und nach geraumer Zeit zu emittieren. Durch mechanische Bearbeitung soll frisches nicht oxydiertes Metall an die Oberfläche gelangen. Bei der Reaktion mit elektronegativen Partnern, z.B. Sauerstoff, werden Elektronen emittiert. Ebenso reagieren im Hochvakuum frisch hergestellte

Aufdampfschichten dieser Metalle mit Halogen. Die freiwerdende Reaktionsenergie liegt bei diesen Metallen in der Größenordnung der Austrittsarbeit. Sie wird in einem gewissen Prozentsatz aller elementarer Reaktionsprozesse auf eines der beteiligten Elektronen übertragen, welches dann das Metall verlassen kann (57).

Werden diese Tatsachen auf die Al-Korrosion übertragen, so kann angenommen werden, daß die zur Emission von Exo-Elektronen nötige mechanische Beanspruchung des Metalles bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchen durch die Amalgamierung ersetzt wurde, daß also auch hier die ausgezeichneten Plätze (Mikrokristallite) in irgend einer Weise den Vorgang einer Elektronenemission auslösen. Dadurch würde sich also die Al-Folie positiv aufladen. Durch das angelegte elektrische Feld können dann die positiven Ladungen durch das Ausblühen des Korrosionsproduktes übertragen werden, das ja immer in kleinen Mengen als Staub im elektr. Feld wandern wird. Anhand dieser Annahmen ließe sich auch die zeitliche Verschiebung der Maxima für den positiven und negativen Strom der Ionen erklären. Auch liegt im allgemeinen die Größenordnung der Exo-Elektronen ungefähr im gleichen Bereich wie in der vorliegenden Arbeit.

Aus den Meßergebnissen der Tabelle 5 (Seite 45 und 46) läßt sich ersehen, daß der Strom der positiven Ladungsträger einer gewissen Sättigung zustrebt. Die negativen Ladungen zeigen diese Erscheinung nicht. Hierzu ist zu sagen, daß G. Herrmann und S. Wagener (39) darauf hinwiesen, daß man für einen Elektronenstrom nur dann eine Sättigung erzielen kann, wenn durch eine genügend hohe Feldstärke dafür gesorgt wird, daß alle Elektronen, die aus dem zu ionisierenden Metall austreten auch genügend weit von diesem weggeführt werden. Es liegt also die Vermutung nahe, daß die in der vorliegenden Arbeit angewandte Feldstärke von maximal $150 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, zu niedrig war und somit nicht alle

negativen Ladungsträger zur Entladung gebracht werden konnten. Man muß an dieser Stelle auch anführen, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht das wirkliche Maximum der Zeit-Ionisationsstromkurven für die negativen Ionen erfaßt werden kann. Dies würde bedeuten, daß die erhaltene Kurve für die negativen Ladungsträger nur den Anstieg einer Sättigungsstromkurve darstellt (Abb.: 8, Seite 39).

Das Maximum der Zeit-Ionisationsstromkurven bei den in der vorliegenden Arbeit gegebenen Versuchsbedingungen liegt für die negativen Ladungen zwischen 0 und 10 Minuten, für die positiven zwischen 30 und 40 Minuten Versuchsdauer (Abb.: 7, Seite 39 und Abb.: 9, Seite 47). Diese zeitliche Verschiebung kann auch aufgrund folgender Tatsachen verstanden werden. Treffen allgemein Ionen auf die unelektrische Oberfläche eines festen oder flüssigen Körpers auf, so werden sie dort, von allfälligen Molekularkräften abgesehen, durch die elektrostatische Anziehung festgehalten. Diese Kraft wird die Ionen schon aus einer gewissen Entfernung zur Oberfläche heranziehen. Allerdings sind die in Betracht kommenden Entfernungen sehr klein. Befindet sich nämlich das Ion im Abstand von $a = 0,1$ cm von der Oberfläche entfernt, so ist seine Geschwindigkeit von der Größenordnung 10^{-6} cm/sec. Ist der Abstand aber nur 10^{-4} cm, so ist die Geschwindigkeit schon von der Größenordnung 1 cm/sec (58).

Da nun die Beweglichkeit der negativen Ionen allgemein größer ist als die der positiven, werden in der Zeiteinheit bei gleicher Ionendichte beider Vorzeichen mehr negative Ionen adsorbiert werden als positive. Es kommt dann nur zum Auftreten freier Ladungen an adsorbierenden Oberflächen, wenn dafür gesorgt ist, daß der Überschuß der langsameren Ionen, der sich durch die raschere Adsorption der Ionen des anderen Vorzeichens in der Nähe der Oberfläche einstellt und eine Art Doppelschicht bildet, weggeschafft wird, etwa durch einen Luftstrom. Bei den in der vorliegenden Arbeit

herrschenden Versuchsbedingungen wäre das Korrosionsprodukt befähigt, als unelektrischer Körper positive Ionen festzuhalten, so daß die eigentliche Ionenbildung bereits kurz nach der Amalgamierung einsetzen und auch in verhältnismäßig kurzer Zeit wieder abklingen würde. Die negativen Ladungsträger als die schnelleren könnten, da noch nicht genügend Korrosionsprodukt gebildet ist, an der Kammerwand früher zur Entladung kommen. Aus der Annahme einer Adsorption ergibt sich, daß die positiven Ladungsträger erheblich größer sind als die negativen. Offen bleibt jedoch die Frage, ob die positiven Ladungsträger freie Hg-Ionen oder diese Ionen als Keime für noch größere Teilchen dienen, da die Ionenladung unter Umständen auf neutrale Kerne (O_2^- , H_2O -Molekeln, Staubpartikeln usw.) eine anziehende Nähewirkung ausüben kann. Eine auf diese Weise stattfindende Anlagerung dieser neutralen Kerne an die Hg-Ionen würde zu ihrer Vergrößerung und der damit eng verbundenen kleineren Beweglichkeit Anlaß geben. Ein derartiger Anlagerungsprozess ist auch mit der relativen Alterung der Ionen gekoppelt.

Bei einem Vergleich der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Versuchsergebnisse mit denen, die Kalinin und Krasjuk (14) erhielten, fällt auf, daß das Maximum der Zeit-Ionisationsstromkurven bei den obigen Autoren für die positiven Ladungsträger bei ca. 10 bis 20 Minuten Versuchsdauer liegt. Diese Abweichung läßt die Annahme zu, daß obige Autoren mit einer Ionisationskammer von kleinerem Durchmesser arbeiteten oder die korrodierende Probe nicht zentral in der Kammer angeordnet war. Leider sind hierüber in der Arbeit von Kalinin und Krasjuk keine Hinweise enthalten. Wenn diese Verfasser über ein Auftreten von negativen Ionen nichts berichten, so dürfte das darin begründet sein, daß der für die Ladungsträger zurückzulegende Weg von der Al-Folie zur Kammerwand zu kurz gewählt war. Bei einer derartigen Versuchsanordnung wäre allenfalls nur noch ein leichter Abfall einer Zeit-Ionisationsstromkurve für die negativen Ladungen festzustellen.

B. Die Ionisation bei der langsamen Oxydation von weißem Phosphor.

Eine weitere Reaktion an der Phasengrenzfläche eines festen Stoffes und des umgebenden Gases ist die langsame Oxydation von weißem Phosphor. Insbesondere wurde die damit verbundene Ionisation der Luft und das Leuchten des Phosphors in mehreren Arbeiten untersucht (s. Einleitung). Das eigenartige Verhalten des Phosphors in reinem Sauerstoff bei Atmosphärendruck erregte schon immer großes Interesse, konnte aber bis heute noch nicht vollkommen geklärt werden.

Die Ergebnisse von Jungfleisch (45) und Centnerszwer (44) über die Oxydation des Phosphors in reinem Sauerstoff weichen voneinander ab. Tausz und Görlacher studierten deshalb den Einfluß des Wasserdampfes auf die Phosphoroxydation. Bekannt ist, daß Wasser eine verhindernde Wirkung auf die Oxydation des P ausübt. Nach Russell (46) bildet sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine schützende Wasserschicht. Gilchrist (47) kam zu dem Schluß, daß Spuren von Wasserdampf notwendig seien, um die Oxydation einzuleiten, während größere Mengen hemmend wirken.

Tausz und Görlacher versuchten mittels einer neutralen Lösung von Methylorange eine evtl. durch Säurebildung der Phosphoroxyde hervorgerufene Rosafärbung des Indikators zu erkennen. Beim Überleiten von feuchtem Sauerstoff war nach zehnstündiger Versuchsdauer noch keine Verfärbung des Indikators zu erkennen. Auch wurde nach den Angaben der Autoren der P-Dampf im Gegensatz zu dem seiner Oxyde nicht in Kalilauge aufgenommen. Es findet also eine Verdampfung des Phosphors statt, wie dies schon von Centnerszwer (44)

festgestellt worden ist. Dieser erhielt durch das Einleiten des mit Phosphor in Berührung gewesenen Sauerstoffgases in konz. Salpetersäure Phosphorsäure und konnte diese nachweisen. Auch das Leuchten des Phosphors bei Zutritt von Luft spricht für das Vorhandensein von Phosphordampf. Wichtig für eine Erklärung dieser Ionisationserscheinung ist ferner das Auftreten von Wasserstoffperoxyd, das mit Titanschwefelsäure von Tausz und Görlacher nachgewiesen werden konnte.

Bei den Versuchen mit getrocknetem Sauerstoff fanden Tausz und Görlacher (29), daß durch stundenlanges Überleiten von trockenem Sauerstoff über feuchten Phosphor der Wassergehalt des Phosphors langsam abnimmt. Diese Abnahme wurde von einer ständigen Zunahme der Ionisation begleitet. Dabei soll nach den Angaben der Verfasser in den ersten 75 Minuten nur eine langsame Zunahme stattfinden, die sich dann aber steigert. Zuletzt traten weiße Nebel auf. In trockenem Sauerstoff, bei Verwendung von trockenem P findet Oxydation sowie Nebelbildung statt. Dagegen ist ein Leuchten des P nicht zu bemerken, auch konnte kein Wasserstoffperoxyd gefunden werden.

Zur Theorie der Phosphoroxydation in reinem Sauerstoff wurden Beiträge von Weiser und Garrison (40) und von Tausz und Görlacher (27) geliefert. Erstere führen an: Bei hoher Sauerstoffkonzentration und Zimmertemperatur findet die Oxydationsreaktion schneller statt als der P verdampfen kann. Deshalb geht die Oxydation auf der P-Oberfläche vor sich, um die herum sich eine schützende Oxydschicht bildet. Bei einer Druckerniedrigung oder einer Temperatursteigerung reißt der gebildete Film und die Oxydation zum Pentoxyd kann beginnen. Demgegenüber behaupten Tausz und Görlacher, daß die Oxydation durch Entstehen von atomaren Sauerstoff autokatalytisch beschleunigt wird. Die Entstehung dieses Stoffes, dessen Bildung pro Mol 162 kcal erfordert (29),

wird aus dem energieliefernden Vorgang der Oxydation des P erklärt. Diese Reaktion muß eingeleitet werden durch eine minimale Menge aktiven Sauerstoffes. Ist sie einmal im Gang, so wird hierbei genügend Energie geliefert zur weiteren Sauerstoffspaltung, so daß eine Art Reaktionskette vorliegt. Durch Wegnahme des vermittelnden Gliedes dieser Kette, des Sauerstoffatoms, kann das Fortschreiten der Oxydation unterbunden werden. Es kann wie Tausz und Görlacher aus ihren Versuchen schließen, sowohl durch Wasserdampf unter Bildung von Wasserstoffperoxyd als auch durch Sauerstoff unter Ozonbildung entzogen werden. Das Auftreten von Wasserstoffperoxyd in feuchtem Sauerstoff ist experimentell nachgewiesen worden (s. oben). Das Auftreten von Ozon bei der Oxydation von weißem Phosphor ist schon lange bekannt (25). Obige Verfasser nehmen also an, daß der Wasserdampf den atomaren Sauerstoff unter Wasserstoffperoxydbildung abfängt, so daß die Oxydation des Phosphors gehemmt werden kann, während im trockenem Medium aus dem gebildeten atomaren Sauerstoff Ozon entsteht, wodurch die Oxydation zu Trioxyd - wahrscheinlich in direkter Reaktion - begünstigt wird.

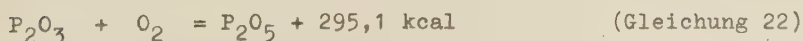
Tausz und Görlacher (29) befaßten sich außerdem noch mit der Hemmung der P-Oxydation durch Gifte. Bei ihren Versuchen wurden die Phosphordämpfe, die durch Überleiten von Luft über P entstehen, vor ihrer Oxydation vergiftet. Dadurch wird bewirkt, daß die Verhinderung der Reaktion nicht an der P-Oberfläche, sondern in der Gasphase eintritt. Die Autoren glauben darin einen Beweis zu erblicken, daß die Oxydationszone örtlich vom Phosphor zu trennen ist und da die Hemmung der Oxydation dieser Zone gelingt, beide Vorgänge in der Gasphase stattfinden. Ionisationsmessungen zeigen, daß bei stark hemmenden Stoffen praktisch gar keine Oxydation eintritt, während mit fallender Giftkonzentration ein Ansteigen der Ionisation, also ein Beginnen der Oxydation zu erkennen ist. Ob bei die-

sem Vorgang die lichtlose Trioxydstufe oder in äußerst langsamer Reaktion (ohne Lichtaussendung) die Pentoxydstufe erreicht wird, konnte nicht ermittelt werden. Eine Ionisation unterbleibt auch in reinem Stickstoff und Wasserstoff.

Einen weiteren Beitrag leisteten Thorpe und Tutton (41). In reinem Sauerstoff soll nach Meinung dieser Verfasser eine lichtlose Oxydation des weißen Phosphors zu Trioxyd stattfinden, dessen Formel jedoch nicht P_2O_3 , sondern P_4O_6 lautet.

Weitere interessante Arbeiten über diesen Effekt stammen von W. Busse (26). Dieser schreibt die mit der Phosphoroxydation verbundene Leitfähigkeit dem Umstand zu, daß sich eine Phosphorsäure $H_8P_4O_{14}$ aus dem Oxyd P_4O_{10} (dimere Form von P_2O_5) mit 4 H_2O bilden soll. Zur Begründung führt er an, daß auch im trockenen Sauerstoff und in trockener Luft die Anzahl der vorhandenen Wassermolekeln einen Maximalwert von 10^{14} bis 10^{15} pro cm^3 erreichen muß, um eine Ionisation hervorzurufen. Diese Annahme widerspricht den Versuchsergebnissen von Tausz und Görlacher (29) und es wird von diesen anhand ihrer Meßergebnisse der Versuch unternommen, diese Annahme zu widerlegen.

Wird die Phosphoroxydation von der Seite der Bildungsenthalpie aus betrachtet, so erhält man nach Busse (21) folgende Werte:



Aus dieser Gleichung ist es nach Busses Ansicht begreiflich, daß die zur Erzeugung von mehrfach geladenen Ionen erforderliche Dissoziationsarbeit durch die Oxydation geleistet werden kann.

Betrachtet man nun die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Versuchsergebnisse und vergleicht sie mit denen, die Tausz, Görlacher und Busse erhielten, so ergibt sich als erstes, daß beim Überleiten von reinem getrocknetem Sauerstoff über weißen Phosphor die Ionisation mit der Einwirkungszeit nicht zunimmt. Nach einer gewissen Zeit (ca. 60 Minuten) erreicht die Leitfähigkeit einen Grenzwert (s. Seite 68 und 70).

Die Beobachtung von Tausz und Görlacher, daß die Leitfähigkeit beim Überleiten von trockenem Sauerstoff mit der Einwirkungszeit des Sauerstoffes nach mehr als 60 Minuten Versuchsdauer weiter zunimmt, konnte in der vorliegenden Arbeit nicht gemacht werden. Wahrscheinlich nahm bei den Versuchen von Tausz und Görlacher (29) die immer stattfindende Selbsterhitzung des P stärkere Formen an und gab dadurch zu der beobachteten Nebelbildung Anlaß. So berichteten obige Verfasser, daß ein Größerwerden der Strömungsgeschwindigkeit ein Ansteigen der Ionisation mit sich bringt. Nach Überschreiten eines Maximums soll sich diese Erscheinung umkehren. Dieses Maximum lag bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,9 bis 1,2 l/min. In der vorliegenden Arbeit wurde mit Strömungsgeschwindigkeiten bis zu $500 \text{ cm}^3/\text{sec}$ gearbeitet. Beim Arbeiten mit Sauerstoff sogar bis zu $1\,000 \text{ cm}^3/\text{sec}$. Dadurch wurde erreicht, daß die von obigen Verfassern beschriebene Nebelbildung unterbunden wurde. Diese hohen Strömungsgeschwindigkeiten konnten in der vorliegenden Arbeit deshalb zur Anwendung kommen, da der verwendete Zylinderkondensator lang genug gewählt war und dadurch ein Durchblasen der Ladungsträger verhindert wurde. Es war also die Gewähr gegeben, daß auch bei

hoher Strömungsgeschwindigkeit alle bei der Reaktion erzeugten Ionen im Zylinder zur Entladung gebracht wurden (s. Seite 63 bis 66). Diese Tatsache ist schon daraus zu ersehen, daß die Gesamtanzahl der gefundenen Ladungsträger in der vorliegenden Arbeit durchwegs um eine Zehnerpotenz höher liegt als die von Tausz und Görlacher (29) gefundenen Werte und die Ergebnisse zur Erzielung eines Sättigungsstromes und über die Strömungsgeschwindigkeit (s. Seite 56 bis 66). Ausnahmen bilden nur die Versuche mit getrocknetem Sauerstoff (s. Seite 67 bis 70), was wie schon oben erläutert wurde, auf die Selbsterhitzung des Phosphors zurückgeführt werden kann.

Anhand obiger Beiträge anderer Verfasser und der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Meßergebnisse wird der Versuch unternommen, eine Erklärung für die Ionisationserscheinung bei der Oxydation von weißem Phosphor zu geben.

Die Annahme von Tausz und Görlacher (29), daß die Oxydation und die damit verbundene Leitfähigkeit durch das Entstehen von atomaren Sauerstoff beschleunigt werden kann, kann aufrecht erhalten werden. Es wird in Übereinstimmung mit obigen Autoren eine Art Reaktionskette angenommen. Durch den verhältnismäßig hohen Dampfdruck des Phosphors werden immer P-Molekeln in den Gasraum übergehen und dort oxydiert. Es wird also angenommen, daß die eigentliche Oxydationszone, die für eine Ionisation verantwortlich gemacht werden kann, im Gasraum ist, wenn gewöhnliche getrocknete Zimmerluft übergeleitet wird. Dies läßt sich durch eine Vergiftung der übergeleiteten Luft (29) und einer damit verbundenen Unterdrückung der Leitfähigkeit beweisen.

Im Dampfzustand besteht Phosphor bei Temperaturen bis zu 800°C im wesentlichen aus P_4 -Molekeln. Die 4 Atome des

Moleküls sind tetraedrisch in der Weise angeordnet, daß jedes P-Atom durch 3 einfache Bindungen mit 3 anderen P-Atomen verknüpft ist. Die Oxydation einer P_4 -Molekel, die wie oben angenommen, wenn sie im Gasraum stattfindet, zu einer Ionisation führt, wird durch geringe Mengen atomaren Sauerstoffes eingeleitet. Auf diese Weise entstehen stufenweise P-Oxyde, die positiv und negativ geladen, aber auch ungeladen sein können. Nach Busse (26) sind die pos. geladenen Ionen meistens einfach, maximal vierfach geladen, die neg. vorwiegend vier- bis sechsfach, maximal achtfach. Der für eine Reaktionskette evtl. nötige atomare Sauerstoff wird durch die bei der Reaktion freiwerdenden Bildungsenthalpie nachgeliefert.

Die Oxydation findet stufenweise zum Trioxyd (P_4O_6 dimere Form) statt und kann später vielleicht auch zum Pentoxyd P_4O_{10} weitergehen. Ob bei diesem Vorgang die lichtlose Trioxydstufe oder äußerst langsam und ohne Lichtaussendung auch die Pentoxydstufe erreicht wird, konnte anhand der durchgeführten Versuche nicht festgestellt werden. Die Formel P_4O_6 für das Trioxyd (41) leitet sich von der des 4-atomigen P_4 -Moleküls in der Weise ab, daß jede der 6 P-P Bindungen durch eine P-O-P Bindung ersetzt wird. Eine weitere Oxydierung zu Pentoxyd P_4O_{10} kann über die kovalent 3-wertigen P-Atome erfolgen, da diese noch ein unbeanspruchtes Elektronenpaar besitzen. Von den insgesamt fünf Außenelektronen sind im 3-wertigen Zustand nur 3 zur Valenzbetätigung herangezogen - Hollemann, Wiberg (42) -. Über den Reaktionsmechanismus, der sicher über mehrere Zwischenstufen verläuft und vielleicht geladene P-Oxyde mit noch unbekannter Struktur liefert, ist in der vorliegenden Literatur nichts bekannt.

Nach Angaben von Busse (26) soll in trockener Luft und in trockenem Sauerstoff die Anzahl der Wassermolekeln einen Maximalwert von 10^{14} bis 10^{15} erreichen, um eine Ionisation

hervorzurufen. Nun ist die Möglichkeit gegeben, daß dieser Wert bei den Versuchen in der vorliegenden Arbeit tatsächlich erreicht wird. Dies würde bedeuten, daß die gebildeten P-Oxyde durch die Anwesenheit von Wassermolekeln dissoziieren. Hiermit ist auch der Befund von Busse (26) in Einklang zu bringen, daß die positiven Ionen meistens einfach, maximal 4fach und die negativen vorwiegend 4 bis sechsfach, maximal achtfach geladen sind, also Phosphorsäuren entstehen und dissoziieren.

Ein scheinbarer Widerspruch hierzu ist in der geringen Ionenausbeute zu sehen. Bei einer Abschätzung der Ionenausbeute (Seite 75 bis 77) werden Werte von ca. 10^{-8} erreicht. Bei einer derartigen Annahme ist aber zu bedenken, daß durch die starke Vortrocknung die Wassermolekeln in der Luft und im Sauerstoff sehr stark "verdünnt" werden. Die einzelnen Molekeln müssen also eine viel größere Wegstrecke zurücklegen, um auf eine Phosphorsäuremolekel zu stoßen und diese zu dissoziieren. Eine gewisse Bestätigung dieser Annahme ist in der Tatsache zu sehen, daß die bei der P-Oxydation entstehenden Ladungsträger zu den sog. langsamen Ionen zählen - E. Bloch (59), W. Busse (26) -.

Weiterhin ist zu verstehen, daß bei der verhältnismäßig großen freien Weglänge nicht alle Wassermolekeln an der Dissoziation beteiligt sind, sondern unter Umständen sogar an geladene Teilchen als neutrale Kerne angelagert werden und zu deren Vergrößerung beitragen können.

Die beim Überleiten von reinem getrocknetem Sauerstoff beobachtete Ionisationshemmung kann auf eine schnellere Oxydation zurückgeführt werden; denn die beobachtete Verminderung des Trenneffektes im Zylinderkondensator bedingt die Annahme, daß die Oxydationszone, die normalerweise im Gasraum liegt, auf die Phosphoroberfläche zurückverlegt wird. Es werden also im Gasraum bedeutend weniger Phosphor-

oxyde vorhanden sein als in normaler getrockneter Luft und dadurch auch weniger Phosphorsäuremolekeln entstehen und dissoziieren können.

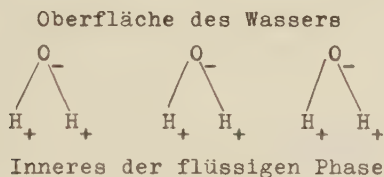
Durch diese Annahme ist der Abfall der Leitfähigkeit beim Überleiten von Sauerstoff um 2 Zehnerpotenzen gegenüber der Oxydation in Luft zu erklären. Die von Tausz und Gör-lacher (29) erhaltenen Ergebnisse, daß die Ionisation beim Überleiten von Sauerstoff stetig zunimmt und später sogar Dämpfe entstehen, ist auf die geringe Strömungsge-schwindigkeit bei den Versuchen obiger Autoren zurückzu-führen. Eine kleinere Luftströmung bedeutet sofort eine fortschreitende Selbsterhitzung des Phosphors und damit eine erhebliche Erhöhung der Leitfähigkeit, die aber an-derer Art ist wie die oben geschilderte und vielleicht mit der Ionisation in Flammgasen zu vergleichen ist.

Die in der vorliegenden Arbeit erzielten Meßergebnisse mit reinem Sauerstoff zeigen bei einer Versuchsdauer von ca. 60 Minuten eine leichte Zunahme der Ionisation, ca. um den Faktor 3, und streben sowohl für die positiven als auch für die negativen Ladungen einem Grenzwert zu. Diese Tat-sache läßt auf ein Erreichen eines stationären Zustandes schließen, daß also soviel P-Atome verdampft wie auf die oben beschriebene Art im Gasraum oxydiert werden.

- - - - -

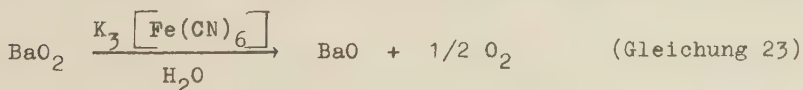
C. Die Ionisation bei der Reaktion: $K_3 [Fe(CN)_6] + BaO_2 + H_2O$.

An der Phasengrenzfläche von Flüssigkeit / Gas sind eine Reihe von interessanten Erscheinungen zu beobachten. So tritt an einer Flüssigkeitsgrenzschicht eine Orientierung der Molekeln auf, wenn diese unsymmetrisch gebaut sind. Dies jedoch vor allem dann, wenn diese Moleküle in sich Polaritätsunterschiede aufweisen, die sich im Vorhandensein eines Dipolmomentes zu erkennen geben. So läßt sich z.B. die Wasseroberfläche folgendermaßen darstellen:



Wenn diese Orientierung auch im großen Ganzen gerade bei kleineren kompakt gebauten Molekeln infolge der immer vorhandenen Wärmebewegung nicht so ausgeprägt sein wird, wie es das vorstehend abgebildete schematische Bild erkennen läßt, so hat sie doch die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht zur Folge (Eucken -38-).

In der vorliegenden Arbeit wurde nun u.a. auch die Reaktion von Kaliumferricyanid mit Bariumperoxyd und Wasser untersucht. Wahrscheinlich findet ein katalytischer Zerfall des Bariumperoxydes statt. Bei diesem Zerfallsprozess wird vielleicht nach folgendem Reaktionsschema Sauerstoff frei:



oder



Anhand der durchgeführten Versuche zeigt es sich, daß dieser Zerfall nur dann eintreten wird, wenn alle drei Reaktionspartner, die auf Seite 132 (Gleichung 23 und 24) angeführt wurden, auch an der Reaktion teilnehmen; denn fehlt nur einer der Reaktanten, so findet diese Zersetzung des Bariumperoxydes nicht mehr statt. Das gleiche gilt auch für den Fall, daß einer der teilnehmenden Reaktionspartner durch die Reaktion verbraucht wird.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Möglichkeit der Deutung dieses Effektes erörtert werden. Durch den Zerfall von Bariumperoxyd und das damit verbundene Freiwerden von Sauerstoff wird Anlaß gegeben zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht. In dieser Doppelschicht an der Grenze zwischen Gas und Flüssigkeit findet eine Wanderung der entstandenen Gasblase statt. Es zeigt sich anhand vieler Versuche (Pohl 43), daß diese Gasblasen in reinen Flüssigkeiten stets negativ geladen erscheinen. Diese negative Aufladung wird aber nicht von den Gasmolekeln in der Gasblase getragen, es sind also keine Gasmoleküle in negative Ionen verwandelt worden. Vielmehr müssen sich die negativen Ladungsträger in der Flüssigkeit selbst befinden. Die Folge davon ist, daß das ganze elektrische Feld der Grenzschicht in den obersten Moleküllagen der Flüssigkeit enthalten sein muß. Es wandert also eine dünnwandige gasgefüllte Flüssigkeitsblase mit negativer Ladung.

Die an die Oberfläche der Flüssigkeit kommenden Gasblasen werden durch die veränderten Druckverhältnisse plötzlich zerfetzt. Diese Eigenschaft konnte im einzelnen auch bei Versuchen, die in einem Reagensglas durchgeführt wurden, an dem knackenden Geräusch erkannt werden.

Bei allen derartigen Fällen, bei denen eine Leitfähigkeit der Luft durch Zerplatzen der Flüssigkeitsoberfläche festgestellt wird, ergibt es sich, daß die die Flüssigkeit um-

gebende Luft sich als negativ und die nach dem Zerplatzen aufgefangene Flüssigkeit jedoch als positiv geladen erweist. Außerdem ist es bekannt, daß die Beweglichkeit von Ladungsträgern, die auf diese Weise entstehen, sehr gering ist. Es handelt sich dabei ohne Zweifel um feinsten Flüssigkeitsstaub aus der obersten negativ geladenen Molekelschicht der zerplatzten Flüssigkeitsoberfläche (s. oben). Diese Erscheinung, die Leitfähigkeit der Luft bei der oben angeführten Reaktion, ist also eine Analogieerscheinung zur Wasserfallelektrizität.

Der über der Flüssigkeitsoberfläche entstandene Flüssigkeitsstaub wird nun bei den durchgeführten Versuchen sofort durch die übergeleitete Luft mit fortgerissen und an der Innenelektrode des Zylinderkondensators zur Entladung gebracht. Außerdem wird eine vollkommene Rekombination auch durch das im Reaktionsraum und im Kondensator bestehende starke elektrische Feld verhindert.

Wie nun aus den Meßergebnissen hervorgeht, erreicht die Reaktion kurz nach dem Mischen der Reaktionsteilnehmer bereits ihren Höhepunkt. Dies gilt sowohl für die positiven als auch für die negativen Ionen. Bei einer Versuchsdauer von 1 Minute ist die Leitfähigkeit bereits wieder im Abklingen. Dies stimmt auffallend mit der Tatsache überein, daß auch die oben schon beschriebene Blasenbildung denselben Verlauf zeigt. Die Ionisation wird bei dieser Reaktion also wahrscheinlich durch das Zerplatzen der Flüssigkeitsoberfläche hervorgerufen.

Ein weiterer Vergleich der hier angeführten Tatsachen mit den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Versuchsergebnissen aus Kap. B, Seite 79 u. fgd., zeigt, daß für die positiven Ionen kein Sättigungsstrom zu erzielen ist. Wenn der oben beschriebene Vorgang ohne irgendwelche Einschränkungen auch hier angewendet wird, so

kann gesagt werden, daß eine Erhöhung der Feldstärke im Ionenzählrohr auch eine Erhöhung der Anzahl der positiven Ionen, die entladen werden, bewirkt. Dies bedeutet, daß alle die durch das Zerplatzen der Flüssigkeitsoberfläche entstehenden und Ladung tragenden Flüssigkeitspartikel zur Entladung in den Zylinderkondensator gebracht werden. In der vorliegenden Arbeit ist dieser Punkt jedoch nicht erreicht worden. Es kann allerdings auch so sein, daß überhaupt keine Sättigung zu erreichen sein wird, da bekanntlich bei Anwesenheit von viel Wasserdampf in der Luft sehr schwer ein Sättigungsstrom zu erhalten ist.

Bei den negativen Ionen (nach obigen Annahmen die die Flüssigkeit umgebende ionisierte Luft) würde bei den gegebenen Versuchsbedingungen wahrscheinlich eine Sättigung zu erreichen sein, wenn nicht vorher Stoßionisation auftritt (Seite 85 bis 89).

Da aber bei allen derartigen Ionisationserscheinungen gleichviel Ionen beider Vorzeichen entstehen müssen, wurden experimentelle Versuche unternommen, obige Abweichung zu erklären. Aus diesem Grunde sind mehrere Versuche durchgeführt worden, die Gesamtanzahl der Ionen zu trennen in sog. Groß- und Kleinionen. Dabei werden unter den Kleinionen solche verstanden, die eine Beweglichkeit von mehr als $0,1 \text{ cm}^2/\text{sec/Volt}$ besitzen (Seite 89 bis 94).

Betrachtet man nun die bei den Versuchen erhaltenen Meßergebnisse, so ist daraus zu ersehen, daß die Bildung von Großionen erheblich bevorzugt wird gegenüber der Bildung von Kleinionen. Diese Erscheinung kann ohne weiteres darauf zurückgeführt werden, daß durch das bei der Reaktion anwesende Wasser infolge von Anlagerungsprozessen in der Hauptsache Großionen gebildet werden.

Die Ionenausbeute (Seite 95 bis 98) ist definiert als das Verhältnis der Elementarumsetzungen pro Elementarladung. Bei der beschriebenen Reaktion trifft nach rein empirischen Berechnungen eine Elementarladung auf ca. 10^{10} Elementarprozesse.

Es kann also zusammenfassend über die Reaktion von Kaliumferricyanid mit Bariumperoxyd und Wasser ausgesagt werden, daß die bei dieser katalytischen Zersetzungsreaktion von BaO_2 auftretende Leitfähigkeit wahrscheinlich direkt mit der Blasenbildung, d.h. also mit der Reaktionsstärke zusammenhängt und eine Art Wasserfallelektrizität ist.

- - - - -

D. Die Ionisation bei der Reaktion: $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}_2$.

Für die chemische Umsetzung von Kaliumferrocyanid mit Wasserstoffperoxyd wird im großen Ganzen dasgleiche wie für die oben geschilderte Reaktion (Abschnitt C, Seite 130 bis 134) angenommen.

Nach den bisherigen Untersuchungen läßt sich die Reaktion noch nicht quantitativ erfassen.

- - - - -

E. Die Ionisation bei der Reaktion: $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$.

Das Auftreten einer Leitfähigkeit der Luft bei der Reaktion von NaOH mit Wasser und Alkohol wurde zum ersten Mal von Tanater und Burkser (7) erwähnt. Auch diese mit der Reaktion verbundene Ionisation findet an der Grenzfläche Flüssigkeit / Gas statt.

Tanater und Burkser führen in ihrer Abhandlung aus, daß die Ionisation vorübergehend außerordentlich hohe Werte annehmen kann, jedoch fehlen quantitative Angaben.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, diese Reaktion quantitativ zu untersuchen, um Aussagen über die Natur der Ladungsträger machen zu können. Wie aus Kap. 7 (Seite 101 bis 104) hervorgeht, waren derartige Bemühungen leider erfolglos.

Nach dem Mischen der Reaktionspartner tritt sofort eine starke Erwärmung auf. Ein Entweichen eines Gases konnte nicht beobachtet werden. Die Deutung des Effektes ist in der auftretenden Wärme zu suchen. Im eigentlichen Sinne liegt hier keine chemische Reaktion vor.

- - - - -

F. Die Ionisation bei der Reaktion: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte auch ein Lösungsvorgang eines Metalls in einer Säure untersucht werden, da hierbei sowohl Erwärmung als auch Gasentwicklung und Was-

serdampfbildung zusammen auftreten. Als Versuch wurde die von Tanater und Burkser (7) angegebene Auflösung von Zink in 0,1 n-H₂SO₄ herangezogen, da diese von den Verfassern auf ihre ionenliefernde Wirkung, wenn auch nur qualitativ, untersucht worden ist.

Bei dieser Reaktion ist zu beachten, daß sich das metallische Zink als sehr beständig gegenüber Säuren erweisen kann. Zink bildet ähnlich dem Aluminium in Säuren eine dünne festhaftende Oxydschicht, die aus Zinkoxyd und basischem Zinkkarbonat besteht.

Aufgrund dieser Tatsache, wie aus den Versuchsergebnissen, Tabelle 30 (Seite 107), hervorgeht, gelingt es nicht, eine gleichmäßige Ionisation zu erreichen, da die Säure nur unregelmäßig an der Zinkoberfläche angreifen kann. Vielleicht können diese Schwierigkeiten durch Verwendung von Zinkamalgam umgangen werden. Eine Deutung des Effektes ist in der Tatsache zu suchen, daß bei dieser Reaktion Gasentwicklung und Erwärmung der Lösung zusammenwirken.

- - - - -

G. Die Ionisation bei der Korrosion von Alkalimetallen.

Reboul (9) weist in einer Arbeit darauf hin, daß bei der Oxydation von Alkalimetallen an feuchter Luft eine Ionisation auftritt. In der hier vorliegenden Arbeit wurden Versuche mit über Phosphorpentoxyd getrockneter Luft unternommen, es konnten aber keinerlei Ionisationseffekte beobachtet werden. Beim Überleiten von gewöhnlicher Luft können die Angaben von Reboul insofern bestätigt werden als eine mehr oder weniger starke Leitfähigkeit je nach

der herrschenden Luftfeuchtigkeit auftritt. Selbstverständlich konnten bei dieser Methode keine reproduzierbaren Meßergebnisse erhalten werden (Seite 109 bis 113).

Eine Erklärung der beim Überleiten von feuchter Luft auftretenden Leitfähigkeit kann auf die stattfindende Reaktion von Alkalimetallen mit Wasser und die damit verbundene Erwärmung und Wasserstoffentwicklung zurückgeführt werden (vgl. Seite 136, $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$).

Bei Durchführung der Versuche mit getrockneter Luft könnte keine Ionisation festgestellt werden.

- - - - -

H. Allgemeine Diskussion.

Bei einer allgemeinen Deutung der Ionisation, die bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen auftritt, kommt als erschwerender Umstand die Tatsache hinzu, daß es sich durchwegs um Zweiphasenreaktionen handelt. Es ist also immer die Möglichkeit gegeben, daß 2 Bildungsprozesse für die Erzeugung von Ladungsträgern in Frage kommen oder sich sogar überlagern können. Die eine Art der Entstehungsmöglichkeit ist die eigentliche Bildung von Ionen und Elektronen während des Verlaufes der chem. Reaktionen. So weist z.B. N. R. Dhar (3) auf die Bedeutung von Ionen und Elektronen in exothermen chem. Umsetzungen hin. Nach Meinung des Autors soll demnach in den meisten Fällen die erste Reaktion exotherm verlaufen und somit befähigt sein, Ionen und Elektronen zu erzeugen, die dann als Aktivatoren wirken können. Nach Eucken (62) ist eine durch Erwärmung von Gasen auftretende freiwillige Abtrennung von

Elektronen als thermische Dissoziation aufzufassen und Lenard (63) zeigte, daß die nicht unbeträchtliche Leitfähigkeit in Flammen größtenteils von freien Elektronen herrührt.

Die andere Art der Entstehung von Elektrizitätsträgern basiert auf der Grundlage, daß durch das Zerreißen einer Phasengrenzfläche während des Reaktionsablaufes oder durch das während einer Reaktion überströmende Gas Ionen erzeugt werden, die dann durch das herrschende elektr. Feld getrennt werden. So ist z.B. das Zerstäuben einer Flüssigkeit durch Gasentwicklung etc. nach E. Bloch (59) von einer Leitfähigkeit begleitet. Eine unter diesen Umständen hervorgerufene Ionisation wird nach Lenard (63) als Wasserfallelektrizität bezeichnet. Auf diese Weise wurden von K. Kähler (60) Ionen mit denselben Eigenschaften, aber ohne chem. Wirkung, für die Wasserfallelektrizität nachgewiesen. Außerdem kann nach Zeleny (61) eine Flüssigkeitsoberfläche unter Umständen auch durch ein starkes elektr. Feld zerrissen werden und dann winzige Tröpfchen als Ladungsträger beider Vorzeichen liefern.

Bei einem Teil der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen ist die Tatsache der Anwesenheit von Wasser große Bedeutung zuzumessen. Die bedeutende Rolle von Wasser und Wasserdampf bei vielen katalytischen Vorgängen gibt oft zu einer Ionenkatalyse Anlaß. Dabei wird die Aktivierungswärme, die eine Komponente im Gitter des Reaktionsproduktes zum Platzwechsel befähigt, herabgesetzt (Adsorptionskatalyse). Vermutlich wirkt Wasserdampf so, daß er sich im Gitter löst, dieses dehnt und so die Geschwindigkeit der Teilchenbewegung erhöht oder er kann für eine Entstehung eines feinkörnigen Reaktionsproduktes mit mehr Lockerbausteinen nach Smekal (64) oder Kantendiffusion nach Schwab und Pietsch (65) sorgen. Durch die Anwesenheit von Wasser- oder Salzsäuredämpfen wird im

allgemeinen die Beweglichkeit der Ionen sehr stark erhöht, es bildet sich nach Möglichkeit eine große Zahl von Flüssigkeitstropfen.

Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen handelt es sich im großen Ganzen nur um exotherme Vorgänge. Die Ionisation der Luft, die während des Korrosionsprozesses bei amalgamiertem Al auftritt, kann auf die bei der Reaktion freiwerdende Bildungsenthalpie zurückgeführt werden. Wie auf Seite 114 bis 122 näher ausgeführt wurde, kann diese ausgenützt werden zur Verdampfung und Ionisierung von Quecksilber. Dadurch wird Anlaß gegeben zu der beobachteten Leitfähigkeit. Eine andere Möglichkeit, die auch diskutiert wurde, ist die Emission von Exo-Elektronen. Es würde also hier die nötige mechanische Bearbeitung der Metalloberfläche durch die Amalgamierung vorgenommen. Eine im Abschnitt A (Seite 114 bis 122) nicht zur Diskussion gestellte Möglichkeit der Ionenbildung wäre vielleicht in einer Art Quecksilberfallelektrizität zu suchen, obwohl dies sehr unwahrscheinlich ist und deshalb auch im Abschnitt A nicht näher erläutert worden ist. -A. Becker (66)-.

Bei der Phosphoroxydation spielt sich der Vorgang der Oxydation und der damit verbundenen Ionisation im wesentlichen im Gasraum ab - Tausz und Görlacher (29) -, bedingt durch den hohen Dampfdruck des Phosphors. Die Oxydation ist ein stark exothermer Prozess - Bildungsenthalpie 162 kcal / Mol (29) und gibt wahrscheinlich Anlaß zur Entstehung von atomaren Sauerstoff. Die Oxydationshemmung - Ionisationshemmung - in reinem Sauerstoff wird darauf zurückgeführt, daß das Reaktionszentrum im wesentlichen nicht mehr im Gasraum ist, sondern auf die Phosphoroberfläche zurückverlegt wird. Bei einer hohen Sauerstoffkonzentration wird die Oxydationszone durch den höheren Partialdruck des Sauerstoffes näher an den im Reaktionsraum befindlichen

Phosphor herangebracht oder sogar auf die Oberfläche selbst verlagert. Dadurch wird Anlaß gegeben zu einer Ionisationshemmung, da die Bildung der P-Oxyde schneller vonstatten gehen kann und auch keine vorzeitige Anlagerung an evtl. vorhandene Luftmolekeln stattfinden kann.

Die Ionisation bei der Reaktion von Kaliumferricyanid mit Bariumperoxyd und Wasser und die Reaktion von Kaliumferrocyanid mit Wasserstoffperoxyd wird auf eine Zerstörung der vorhandenen Flüssigkeitsoberfläche zurückgeführt. Das Zerreißen einer Phasengrenzfläche während des Reaktionsablaufes ist bei den angeführten Reaktionen gegeben. Durch das vorhandene starke elektrische Feld können die entstehenden Ladungen getrennt und zur Entladung gebracht werden. Eine im Abschnitt nicht diskutierte Möglichkeit, wäre das evtl. Auftreten von Sauerstoffionen und Elektronen, wenn dies auch sehr unwahrscheinlich ist.

Die bei der Reaktion von NaOH mit Wasser und Methanol auftretende Leitfähigkeit wird auf den bei der stattfindenden Erwärmung immer vorhandenen Wasserdampf zurückgeführt. Oben wurde schon erwähnt, daß mit der Anwesenheit von Wasserdampf eine starke Erhöhung der Ionisation verbunden ist.

Bei der Reaktion von Zink mit verdünnter Schwefelsäure dürften sich mehrere der oben erläuterten Effekte überlagern. Einmal wird Wasserstoff frei und bringt durch sein Entweichen die Flüssigkeitsoberfläche zum Zerreißen; hinzu kommt die stattfindende Erwärmung, die Anlaß gibt zum Vorhandensein von Wasserdampf über den Reaktionspartnern und nicht zuletzt muß noch hervorgehoben werden, daß auch evtl. der entweichende Wasserstoff an der Elektrizitätsleitung beteiligt sein kann.

Eine zusammenfassende Betrachtung der vorstehenden Deutungen zeigt, daß alle untersuchten Reaktionen exotherm verlaufen und durchwegs Zweiphasenreaktionen sind, bei denen die Phasengrenzfläche mehr oder weniger stark zerstört wird. Die oben geäußerte Ansicht, daß sich mehrere Erscheinungen überlagern oder nebeneinander verlaufen können, ist also sehr wahrscheinlich.

Eine weitere Möglichkeit, die vor allem die Stärke der Leitfähigkeit aller untersuchter Reaktionen sofort begreiflich macht, ist die Tatsache, daß auch in stark getrockneter Luft noch immer etwa 10^{14} bis 10^{15} Wassermolekeln pro cm^3 vorhanden sind (26). Es würde also nicht die chemische Reaktion verantwortlich sein für die Leitfähigkeit, sondern es würde eine ganz gewöhnliche Dissoziation stattfinden.

Beim Vergleich der Stärke der Leitfähigkeit aller untersuchter Reaktionen zeigt die P-Oxydation die stärkste Leitfähigkeit. Diese nimmt ab über die oben angeführten Reaktionen und erreicht bei der Korrosion von amalgamiertem Al einen Tiefwert. Bei den Ionenausbeuten kann eine "Skala" für die chem. Stromquellen aufgestellt werden, die über 13 Zehnerpotenzen reicht.

Korrosion von amalg. Aluminium	10^{-13} bis 10^{-12}
Kaliumferricyanid mit Bariumperoxyd und Wasser	10^{-10} bis 10^{-9}
Zink mit Schwefelsäure	
Natronlauge mit Methanol und Wasser	
Kaliumferrocyanid mit Wasserstoffperoxyd	10^{-11} bis 10^{-9}
Oxydation von weißem Phosphor	10^{-8} bis 10^{-7}
Brennstoffketten	10^{-5} bis 10^{-2}
Elemente auf galv. Grundlage (je nach Art und Ausführung)	bis 10^0

Während also bei der Korrosion von amalgamiertem Al die Ionenausbeute den verschwindend kleinen Wert von 10^{-13} bis 10^{-12} besitzt, steigt dieser über die Reaktion von Kaliumferricyanid mit Bariumperoxyd und Wasser, Oxydation von weißem Phosphor und erreicht über die Brennstoffketten den für einige galv. Ketten erhaltenen Nutzeffekt von 100 % - Kortüm (30) -.

Beim Vergleich der Sättigungsströme ist zu erkennen, daß diese nicht bei allen Reaktionen einwandfrei erhalten werden können. Dies dürfte einerseits an rein technischen Mängeln der verwendeten Apparatur, vor allem aber an der Undurchführbarkeit und Nichterreichbarkeit liegen. Eine Trennung von Groß- und Kleinionen zeigt, daß das Verhältnis der beiden zueinander bei der Phosphoroxydation annähernd gleich ist und bei der Reaktion von Kaliumferricyanid mit Bariumperoxyd und Wasser nur zugunsten der Bildung von Großionen stattfindet. Diese Tatsache kann bei letzterer Reaktion durch die Anwesenheit von Wasserdampf erklärt werden.

- - - - -

IX. Zusammenfassung

= = = = =

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, die Ionisationserscheinung bei einer Anzahl chemischer Reaktionen anhand der erhaltenen Versuchsergebnisse zu klären.

1. Bei der Korrosion von amalgamiertem Aluminium kann eine Ionisation durch die Existenz pos. und neg. Ladungsträger nachgewiesen werden. Der Versuch einen Sättigungsstrom zu erzielen, ergibt, daß dies bei den gegebenen Versuchsbedingungen nur für die pos. Ionen möglich ist. Aus der zeitlichen Verschiebung der Maxima der Leitfähigkeit für die pos. und neg. Ionen läßt auf eine größere Beweglichkeit der neg. Ionen schließen. Die Berechnung der Ionenausbeute ergibt den äußerst kleinen Wert von 10^{-13} bis 10^{-12} . Die Ionisationserscheinung bei dieser Reaktion wird auf die Bildung von pos. geladenen Hg-Atomen und freien Elektronen zurückgeführt. Die zur Dissoziation notwendige Reaktionswärme wird durch die bei der Oxydation von Al zu Al_2O_3 freiwerdende Bildungsenthalpie geliefert. Diskutiert wird auch das Auftreten von Exo-Elektronen.
2. Die bei der Oxydation von weißem Phosphor auftretende Ionisation wird durch das Entstehen von atomarem Sauerstoff autokatalytisch beschleunigt. Die Entstehung dieses Stoffes kann aus dem energieliefernden Vorgang der Oxydation des Phosphors erklärt werden. Die Ionisationshemmung beim Überleiten von reinem getrocknetem Sauerstoff wird dadurch erklärt, daß bei einem bestimmten Partialdruck des Sauerstoffes die Ionisation gehemmt wird. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß

die Oxydationszone aus der Gasphase auf die P-Oberfläche zurückverlegt wird. Eine Abschätzung der Ionenausbeute ergibt den Wert 10^{-8} . Eine Trennung in Groß- und Kleinionen zeigt, daß das Verhältnis der beiden zueinander 2,39 bei den pos. und 2,41 bei den neg. beträgt, was auf einen gemeinsamen Ursprung der Ladungsträger in der Gasphase schließen läßt.

3. Bei der Reaktion von Kaliumferricyanid mit Bariumperoxyd und Wasser können Ionen beider Vorzeichen nachgewiesen werden. Für die neg. Ionen ist wahrscheinlich ein Sättigungsstrom zu erzielen, für die pos. nicht. Die Maxima des Ionisationsstromes der Ladungsträger beider Vorzeichen sind annähernd gleich. Die Trennung in Groß- und Kleinionen zeigt eine bevorzugte Bildung von Großionen. Dieser Effekt kann auf die sehr starke Anlagerung von Wassermolekülen an Ionen erklärt werden. Die Ionisationserscheinung wird als eine Art Wasserfallelektrizität erklärt, die hervorgerufen wird durch das dauernde Zerstören der Flüssigkeitsoberfläche. Die Abschätzung der Ionenausbeute ergibt Werte von 10^{-10} bis 10^{-9} .
4. Die Reaktion von Kaliumferrocyanid mit Wasserstoffperoxyd kann im großen Ganzen auf die gleiche Art erklärt werden wie die unter Punkt 3.
5. Die bei der Reaktion von Natronlauge mit Wasser und Methanol auftretende Ionisation wird auf die freiwerdende Reaktionswärme zurückgeführt. Es findet wahrscheinlich eine Verdampfung des Wassers statt, die die Erhöhung der normalen Leitfähigkeit der Luft bewirkt. Bei dieser Reaktion gelang es nicht, reproduzierbare Versuchsergebnisse zu erhalten. Bei der Reaktion von Zink mit Schwefelsäure kann die Leitfähigkeit auf das bei der Reaktion freiwerdende Gas und auf die auftretende Reak-

tionswärme zurückgeführt werden. Eine Reproduktion der Versuchsergebnisse war nicht möglich. Bei der Korrosion von Alkalimetallen an trockener Luft konnten keine Ionisationserscheinungen beobachtet werden.

6. Eine allgemeine Deutung der Entstehung der Ionen wird diskutiert. Es wird angenommen, daß die Leitfähigkeit durch die auch in stark getrockneter Luft noch immer vorhandenen Wassermolekeln hervorgerufen werden kann und eine gewöhnliche Dissoziation in pos. und neg. Ionen darstellt.

- - - - -

X. Literaturangaben

= = = = =

1. A.K. Brewer und F. Daniels
Trans. Amer. Electr. Soc. 44, 171-182, (1923).
2. A. Pinkus
Journ. de chim. physique 21, 71-77, (1924).
Mons- Ecole des Mines et de M'et.
3. N. R. Dhar
Trans. Faraday Soc. 24, 565-67, Nov. 1928,
Allahabad Universität.
4. Finch und Stimson
Proc. Roy. Soc. A, 116, 379 (1927).
5. J.A.J. Bennett und E.W.J. Mardles
Journ. Chem. Soc. London 1927, 3155-61
Imp. Coll. of Science and Techn. Air Ministry Lab.
6. J. Tausz, H. Görlacher und H. Draxl
Forsch. Gebiet Ingenieurwesen Ausgabe A 3, 247-51
Sept./Okt. 1932, Karlsruhe, Techn. Hochschule.
7. S. Tanater und E. Burkser
Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 47, 956-58 (1915).
8. J. Franck, (Haber und Just)
Naturwissensch. 16, 1075-78, 14/12 (1928), Göttingen.
Fritz Habers Arbeiten über Anregung und Ionisierung
durch chemische Reaktionen.
9. G. Reboul
C.r.d.l. Acad. des sciences 151, 311-12 (25/7), 1909.
10. S. Kalandyk
Acta physic. polon. Posen, Med. Fak. Physk. Inst.
1. 295-308 (1932).
11. M. Sasiadek
Z. Physik, 104, 566-79, (1937).
12. M. Sasiadek
Wydział Nauk Matem. Towarz. Nauk., Wrocław, Poland
Trav. soc. sci. et Lettres Wrocław, Ser. B,
No. 56, 40 pp. 1952.
13. A.A. Uljanow
C.R. Acad. Sci. UdSSR XV (1937).

14. B.A. Krasjuk und V.A. Kalinin
C.R. (Doklady) Acad. Sci. UdSSR 27, (N.S.)
946-49, 30/6, (1940) Nikolajew.
15. Matteucci
Encyclopædia Britannica 8, 622, 1855.
16. J. Elster und H. Geitel
Wied. Ann. 39, 321 (1890).
17. G.C. Schmidt
Phys. Zeitschr. 3, 475, (1902) und
Phys. Zeitschr. 4, (1903), 293.
18. F. Harms
Phys. Zeitschr. 4, 111 und 436, (1903).
19. E. Barus
Experiments with ionized air, Washington 1901,
Ann. Journ. Science (4) 12, 327, (1901).
20. R. Helmholtz und F. Richarz
Wied. Ann. 40, 192, (1890).
21. W. Busse
Phys. Zeitschr. 27, 738-41, (1926).
22. E. Bloch
Compt. rend. 135, 1324, (1902) und
Ann. Chim. Phys. (8) 4, 25, 1905.
23. R. Schenck und F. Richarz
Sitzungsbericht d. Akad. Wissensch. Berlin 1903,
Seite 1102.
24. E. Meyer und E. Müller
Ber. Dtsch. Phys. Ges. 2, 332, 1904.
25. J.H. vant'Hoff
Zeitschr. Phys. Chemie 16, 411 (1895).
26. W. Busse
Ann. Phys. (4) 82, 873-911, (1927).
27. J. Tausz und H. Görlacher
Zeitschr. anorg. allgem. Chemie 190, 95-119, 23/5, (1930).
28. H. Rinde
Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7,
Nr. 7, 6/9 (1918) Upsala.
29. J. Tausz und H. Görlacher
Physik, Zeitschrift 32, 91-97, 15/1 (1931).

30. G. Kortüm
Lehrbuch der Elektrochemie, Ausgabe 1948, Seite 485.
31. L. Funder
Gerlands Beitr. Geophys. 54, 370-449 (1939).
32. Kohlrausch
Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Auflage 1910,
Seite 592 und Physikalische Zeitschrift, 9, 100
und 642, 13, 954, 1912 (C.W. Lutz).
33. E. Brandenberger
Grundriß der Allgemeinen Metallkunde
Reinhardt's Naturw., (1952), Seite 294.
34. E. Brandenberger
s. Nr. 33, Seite 63.
35. Fr. Dehalm
Bull. A. Sci. roy. Belgique (5) 23, 604-25
(1937) Lüttich.
36. A.F. Hollemann und E. Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie,
32. und 33. Auflage (1953), Seite 373.
37. A.F. Hollemann und E. Wiberg
s. Nr. 36, Seite 371.
38. A. Eucken
Lehrbuch der Chemischen Physik, II. Band,
2. Teilband, 3. Auflage, Seite 1320.
39. G. Herrmann und S. Wagener
Die Oxydkathode (1948), Seite 25.
40. H.B. Weiser und A. Garrison
Journ. phys. Chem. 25 (1921), 473.
41. T.E. Thorpe und A.E. Tutton
Journ. chem. Soc. 57 (1890), 545.
42. A.F. Hollemann und E. Wiberg
s. Nr. 36, Seite 248 und 256.
43. R.W. Pohl
Einführung in die Elektrizitätslehre
Seite 150.
44. M. Centnerszwer
Z. Phys. Chem. 85 (1913), 104 und 99 und
Z. Phys. Chem. 26 (1898), 1.

45. E. Jungfleisch
Compt. rend. 140 (1905), 444.
46. E.J. Russell
Journ. chem. Soc. 83, (1903), 1263.
47. E. Gilchrist
Proc. Roy. Soc. Edinb. 43 (1922/23), 197.
48. R.T. Birge und H. Sponer
Phys. Rev. (2) 28 (1926), 259.
49. Joubert
Thésés sur la phosphorescence du Phosphore,
Paris 1874.
50. C.F. Schönbein
Pogg. Ann. 65 (1845), 69 und 169
51. J. Chappuis
Bull. Soc. chim. Paris 35 (1881), 419.
52. E. Scharf
Z. phys. Chem. 62 (1908), 179.
53. Potter
Proc. Roy. Soc. A, 116, 379 (1927).
54. V.F. Hess
Sammlung Vieweg, Bd. 81
Braunschweig 1926.
55. Paetow
Z. Physik 111, 770 (1939).
56. Tanaka
Phys. Rev. 48, 916 (1935) und
Proc. physico-math. Soc. Japan 22, 899 (1940).
57. Ang. Chem. 68. Jahrgang, Nr. 8,
Seite 285-291 (1956).
58. Przibram
Handbuch d. Physik, Band XXIV.
59. E. Bloch
C.R. Bd. 145, S. 54, 1907,
C.R. Bd. 149, S. 278, 1909,
C.R. Bd. 150, S. 694 und 967, 1910 und
Le Radium, Bd. 7, S. 354, 1910.
60. K. Kähler, Ann. d. Phys. Bd.12,
S. 1119 (1903).

- 61. J. Zeleny
Nature Bd. 125, S. 706 (1930).
- 62. Eucken
s. Nr. 38
- 63. Lenard
Wied. Ann. Bd. 69, S. 12 (1899).
- 64. Smekal
Katalyse vom Standpunkt der Chemischen Kinetik
von Georg-Maria Schwab. (1931).
- 65. Schwab und Pietsch
s. Nr. 64, Seite 68 (1931).
- 66. A. Becker
Ann. d. Phys. (4) Bd. 31, Seite 98 (1910).

- - - - -

Eidesstattliche Erklärung

= = = = =

Ich erkläre an Eides statt, daß ich vorliegende
Arbeit allein und ohne Hilfe durchgeführt habe.

...*Rudolf Zief*...

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Noddack,
Leiter des Geochemischen Instituts Bamberg, möchte
ich an dieser Stelle für die Beratung, sowie für die
Überlassung der Geräte und Chemikalien zur Ausfüh-
rung der vorliegenden Arbeit den tiefsten Dank aus-
sprechen.

XI. Lebenslauf.

= = = = =

Am 23. August 1928 wurde ich, Josef Heinrich Muschaweck, als 4. Sohn des Finanzangestellten i.R. Franz Muschaweck und seiner Ehefrau Rosa, geb. Herbig, in Hersbruck (Mfr.) geboren. Von meinem 6. bis zum 11. Lebensjahr besuchte ich die Volksschule in Fürth (Bayern) und hernach die Staatl. Oberschule in Fürth (Bayern). An dieser Anstalt legte ich im Juni 1948 die Reifeprüfung erfolgreich ab. Ab Januar 1944 zuerst in Nürnberg, dann ab November 1944 in München im Luftwaffenheferdienst (Funkmeßgerät) verwendet, erfolgte aus gesundheitlichen Gründen im Januar 1945 meine Entlassung.

Im Frühjahr 1949 wurde ich zum Chemiestudium an der Hochschule Bamberg zugelassen. Bis zu Beginn des Chemiestudiums und in den Semesterferien arbeitete ich als Hilfsarbeiter und Werkstudent bei verschiedenen Betrieben (Lack-, Möbel-, Sauerkrautfabrik etc.).

Am 23. Juli 1952 legte ich das Diplom-Chemiker-Vorexamen an der Hochschule Bamberg erfolgreich ab. Nach Absolvierung des organischen und physikalisch-chemischen Praktikums begann ich im April 1953 mit meiner Diplomarbeit, die ich im Oktober 1954 abschließen konnte. Am 12. November 1953 legte ich das Diplom-Chemiker-Hauptexamen bei der staatl. eingesetzten Prüfungskommission an der Hochschule Bamberg erfolgreich ab. Mit der vorliegenden Dissertation begann ich im November 1954 bei Herrn Prof. Dr. W. Noddack am Geochemischen Institut Bamberg. Diese Arbeit konnte ich im September 1956 abschließen.

Seit 14. Juli 1956 bin ich mit Frau Hedwig, geb. Büttner, verheiratet.

Fürth (Bayern), den 30. September 1956

Muschawec Josef

Fotodruck

— Wiltrud Hög, Erlangen Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 —
